

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE FRANCE

EXTRAITS DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 12 JANVIER 1945.

Présidence de M. G. DUPONT, Président.

ASSEMBLÉE GÉNÉRALE

ÉLECTION AU CONSEIL D'ADMINISTRATION

Nombre de votants : 381. Bulletin blanc : 1.

Ont été élus :

<i>Président</i>	M. TIFFENEAU (1945-1948).
<i>Vice-Présidents</i>	{ BAILLY (1945-1948). PORTEVIN (1945-1948). DARZENS (1945-1946).
<i>Membres du Conseil résidants</i>	{ CHAUDRON (1945-1948). DELANGE (1945-1948). DULOU (1945-1948). R. PAUL (1945-1948). TRÉFOUEL (1945-1948). DENIVELLE (1945-1946).
<i>Membres du Conseil non résidants</i> ..	{ CONDUCHÉ (1945-1948). DOLIQUE (1945-1948). DONZELOT (1945-1948). PRETTRE (1945-1948). ROCHE (1945-1948). MONDAIN-MONVAL (1945-1947).

ASSEMBLÉE ORDINAIRE

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Est nommé Membre de la Société :

M. DUCET.

Sont présentés pour être nommés Membres de la Société :

M. Mario ROTHSTEIN, ingénieur chimiste I. C. C., chimiste-parfumeur aux Établissements Polak Schwartz, 90, boulevard du Montparnasse, Paris (14^e), présenté par M. le chanoine PALFRAY et M. SABETAY.

M. P. BLANQUET, docteur en médecine, pharmacien, licencié ès sciences, chargé de cours à la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Toulouse, 52, rue Bayard, à Toulouse (Haute-Garonne), présenté par MM. CAUJOLLE et FABRE.

M. Robert GOUZEC, licencié ès sciences, Laboratoire du Feu, 1, place Aristide-Briand, à Bellevue (S.-et-O.), présenté par MM. MARQUIS et LAURENT.

M. Marcel TOURNAIRE, ingénieur-chimiste I. C. P., Compagnie générale du Duralumin et du Cuivre, 23, avenue Victor-Emmanuel-III, Paris (8^e), présenté par MM. DELABY et CHAMPETIER.

M. Marcel GOUGE, Ingénieur-chimiste, 19, rue Saint-Séverin, Paris (5^e), présenté par MM. PAUL et PRÉVOST.

M. François GONNARD, ingénieur-chimiste I. C. P., 20, rue des Volontaires, Paris (15^e), présenté par MM. DELABY et G. CHAMPETIER.

M. MARIGNAN, docteur en pharmacie, licencié ès sciences physiques, Montpellier Hérault), présenté par MM. CANALS et JAULMES.

Influence des gaz inertes sur les phénomènes de dissociation en milieu hétérogène,
par Louis HACKSPILL. M^{lle} Andrée CHEUTIN et Roger CAILLAT.

Contrairement à ce qui est généralement admis, la pression d'un gaz étranger à une réaction de dissociation a une influence sur l'équilibre final.

Lorsqu'on chauffe progressivement de la calcite dans le vide, le dégagement d'anhydride carbonique se manifeste à 580° par une hausse du manomètre. C'est le « seuil de réaction ». Si, au lieu d'opérer dans le vide, on établit une pression initiale de gaz inerte, le seuil se manifeste aussi nettement, mais il est situé à une température supérieure à 580°, d'autant plus élevée que la pression est plus forte. Par exemple avec de l'argon :

Pression initiale en mm de Hg....	63	120	152	225	333	556
Température centigrade.....	635	670	680	715	730	760.

L'hélium, le krypton, l'azote et même l'oxygène produisent un effet analogue. Par contre, l'anhydride carbonique a une action spéciale. Pour une même température, sa pression est moindre. D'autre part, la courbe des seuils se confond dans ce cas avec la courbe de dissociation obtenue par la méthode classique.

Nous avons réalisé également des équilibres que l'on peut qualifier de mixtes, pour lesquels la phase gazeuse est constituée par un mélange de gaz inertes et de gaz carbonique. Pour une même température, la pression partielle de ce dernier est d'autant moindre que celle du gaz étranger à la réaction est plus élevée.

Les gaz inertes agissent de même sur la dissociation du chlorure d'argent ammoniacal et sur celle des fluosilicates. Il est permis de supposer que nous sommes en présence d'un phénomène général, qui n'a pas, à notre connaissance, été signalé antérieurement.

Dissociation des fluosilicates alcalins,
par Roger CAILLAT.

Nous avons étudié la dissociation des fluosilicates alcalins suivants :



par la méthode statique classique, quand cela était possible, et par une méthode dynamique.

Pour le fluosilicate de sodium, nos résultats diffèrent nettement de ceux admis jusqu'ici.

Nous avons étudié également le déplacement du seuil de décomposition sous différentes pressions d'azote.

SÉANCE DU 26 JANVIER 1945.

M. G. DUPONT, en ouvrant la séance procède à l'installation du nouveau président de la Société Chimique de France, M. Marc TIFFENEAU, et prononce l'allocution suivante :

MESDAMES, MESSIEURS,

C'est le 14 janvier 1938, que la Société Chimique m'a fait le très grand honneur de m'appeler à sa présidence. C'est aux tragiques circonstances traversées par notre pays que je dois d'avoir conservé ce poste jusqu'à ce jour puisque, d'après ses statuts, la Société aurait dû être appelée à remplacer son président en 1941.

Pendant les tristes années d'occupation, les élections n'ont paru à votre Conseil, ni possibles, ni désirables, car il lui était interdit de proposer à vos suffrages, pour une élection ou une réélection, les noms de certains de nos collègues que nous jugions des plus dignes. Le meilleur moyen que nous avions de résister, était de nous efforcer de conserver intact ce qui avait été institué dans la liberté en 1939.

En ce qui concerne l'administration de notre Société, les directives données par votre Conseil peuvent se résumer comme suit : maintenir les traditions, assurer le mieux possible la publication des travaux de nos chercheurs et s'efforcer de leur fournir la documentation nécessaire.

Certes, pour la mise en pratique de ces directives, les moyens dont a pu disposer notre société ont été fort restreints.

En ce qui concerne les manifestations extérieures de celle-ci, il n'a pas été possible, évidemment, de leur donner l'éclat par lequel, avant la guerre, notre Société, en collaboration généralement avec les autres Sociétés de Chimie, tenait à montrer sa vitalité. Les dernières furent, depuis 1938 et dans l'ordre, les Congrès de Rome, la Conférence de Wieland et les Conférences sur la catalyse, de notre compatriote Sabatier (dont ce fut la dernière et émouvante manifestation) et d'Ipatief.

Depuis la guerre, ces manifestations ont été obligatoirement beaucoup plus rares et ont eu un caractère beaucoup plus intime : tel, le pieux hommage rendu à Lavoisier le 11 juin 1943 ; mais nos réunions bi-mensuelles parisiennes, ont ainsi que celles de nos sections de province, permis à nos membres de conserver entre eux le contact et, par des conférences de mises au point, de se tenir au courant des grandes nouveautés de notre science.

En ce qui concerne les publications, notre Bulletin a, malgré des interdictions temporaires, malgré les difficultés que vous imaginez, pu continuer à paraître, mais les restrictions sévères concernant le nombre de pages ont amené un retard important, tant dans la parution des mémoires que celle de la documentation.

Et vous ne savez peut-être pas assez, combien les résultats obtenus sur ce point, quelques maigres et peu satisfaisants qu'ils soient, ont coûté d'efforts opiniâtres, de démarches souvent rebutantes à notre Secrétaire général DELABY et à notre Rédacteur en chef du Bulletin CHAMPETIER. Je veux ici rendre un public et fervent hommage à leur dévouement entier et particulièrement méritoire.

Avec la libération voici venir une ère nouvelle. Certes, la guerre n'est pas finie, et ce n'est pas encore demain que nos laboratoires pourront reprendre toute leur activité et que notre Bulletin aura à sa disposition tout le papier désirable pour rattraper son retard, mais les démarches, du moins, sont moins désagréables et nous avons en particulier l'espoir d'avoir, grâce à l'aide efficace de nos amis alliés, la possibilité de fournir rapidement à nos membres la documentation anglo-américaine.

Nous avons l'espoir de voir notre pays reprendre rapidement dans le monde une place de premier plan. Notre Science Chimique aura, dans ce relèvement, un rôle important à jouer et notre Société une grande tâche à remplir ; elle doit s'y préparer.

Vous venez, Messieurs, d'appeler à notre présidence M. TIFFENEAU, Membre de l'Institut, Doyen honoraire de la Faculté de Médecine de Paris. Je n'ai pas ici à rappeler l'œuvre chimique considérable et de premier plan de notre nouveau président, œuvre qui honore si grandement la Science française et notre Société. Je dirai seulement que M. TIFFENEAU a su, pendant les jours sombres de l'occupation, malgré sa situation en vue et les charges de son laboratoire, jouer un rôle actif dans les organismes de résistance. L'avenir de notre Société ne pouvait être placé dans des mains plus dignes, mieux capables de la guider dans les difficultés présentes. En votre nom, Messieurs, je tiens à le remercier d'avoir accepté d'être présent à vos suffrages et de vouloir bien assumer la charge qui en résulte. C'est avec joie et reconnaissance que je lui cède la présidence.

M. Marc TIFFENEAU répond dans les termes suivants :

MES CHERS COLLÈGUES,

En adressant, dès mes premiers mots, mes plus vifs remerciements au Conseil de la Société Chimique qui m'a fait le grand honneur de me désigner comme Président, et aussi à tous les membres de notre Société qui par leurs suffrages ont ratifié son choix, les sentiments qui m'animent sont moins le souci de me conformer à la louable tradition qu'ont toujours suivie mes prédécesseurs, que le ferme désir d'exprimer sincèrement tout ce que j'éprouve pour la haute distinction, dont vous m'avez honoré et dont j'apprécie toute la valeur, tout en espérant m'en montrer digne.

Bien que je sois parvenu à un âge où l'on ne recherche ni les titres, ni les honneurs, mais où l'on peut cependant, comme je l'éprouve aujourd'hui, ressentir encore avec joie et fierté la satisfaction de les accepter, je ne me dissimule pas tout ce qu'

cet honneur comporte de charges et de responsabilités. J'estime toutefois, que cette distinction aurait dû échoir, sinon à des collègues plus qualifiés que moi, aussi bien par leur œuvre que par leur ancienneté dans la Société, du moins et de préférence, à des collègues plus jeunes, capables d'occuper très utilement cette place et d'y jouer le rôle important qu'on attend d'un Président, rôle qui surtout, dans les circonstances actuelles, doit certainement être beaucoup plus actif qu'honorifique.

Je ferai donc de mon mieux pour remplir la tâche que vous m'avez confiée et je m'efforcerai d'y appliquer toutes mes pensées et d'y consacrer toutes mes forces. J'y serai d'ailleurs d'une part puissamment aidé et secondé par notre Secrétaire général, mon ami M. DELABY, toujours si actif et si vigilant et, d'autre part, utilement conseillé par nos anciens Présidents et tout spécialement par celui auquel je succède, M. Georges DUPONT, qui a occupé cette place pendant sept années qui furent particulièrement longues et dures et à qui je tiens à rendre en votre nom le plus vif hommage pour le zèle et le dévouement qu'il a toujours montrés, même dans les circonstances les plus difficiles.

Mais auparavant, permettez-moi sinon de scruter et de discerner les raisons qui ont pu guider le Conseil dans son choix et que je devine plutôt que je ne les connais, du moins de vous exposer celles que je suis à même de bien connaître puisque ce sont celles que j'ai dû puiser en moi-même pour vaincre mes propres résistances et pour décider mon acceptation.

Après le cataclysme sans précédent qui a ébranlé le monde jusque dans ses fondements, devant le triste et douloureux spectacle qui reste constamment présent à nos yeux et qui retient toute notre attention, celui de notre pays dévasté, délabré et, pour ainsi dire, annihilé aussi bien dans ses forces vives économiques que dans son activité scientifique, une seule pensée n'a cessé de me guider, comme je suis certain qu'elle vous anime et vous guide tous, *la restauration de notre grandeur matérielle et intellectuelle*. Ce qui doit donc dominer chez ceux à qui échoit la lourde tâche d'être des conducteurs d'hommes, c'est le sentiment du devoir associé à l'amour de la Patrie, poussé jusqu'au sacrifice de soi.

C'est parce que sans trop de témérité je l'espère, j'ai cru pouvoir me consacrer à une telle tâche que je me suis décidé à l'accepter. Pour l'accomplir, une double condition me paraît nécessaire; *d'une part*, avoir une vision nette des besoins les plus urgents de la Chimie française, non seulement dans le présent mais dans l'avenir le plus proche; *d'autre part*, conserver le contact avec les traditions du passé afin d'y puiser à la fois des exemples qui vivifient et des sentiments de fierté qui stimulent les énergies.

Pour ce qui concerne les problèmes les plus urgents qui intéressent avant tout la vie de notre Société, ses finances, son Bulletin, ses Conférences, sa Documentation, ses relations avec les Sociétés voisines aussi bien françaises qu'étrangères, c'est seulement après plusieurs contacts et divers échanges de vues avec mes collègues du Conseil, que je serai à même de me former à cet égard une opinion, puis d'adopter une ligne de conduite et de fixer un programme.

Quant à ce qui concerne les traditions du passé, je crois que sans jamais négliger tout ce dont je pourrai en être informé par mes collègues, je n'aurai qu'à puiser en moi-même et dans mes propres souvenirs pour rester toujours dans la bonne voie du devoir et de l'action.

A cet égard, si je mets à part mon Maître BEHAL dont l'enseignement et l'attitude à la Faculté de Pharmacie ont laissé sur moi une si forte empreinte, je puis déclarer que les deux premiers exemples de courage civique et de foi patriotique que j'ai reçus dans ma jeunesse c'est ici même, à la Société Chimique de France, qu'ils me furent donnés par deux hommes qui furent des modèles d'abnégation et de dévouement à la cause du droit et de la justice, l'un, Édouard GRIMAU, qui fut, à trois reprises, Président de notre Société, en 1881, en 1890 et en 1900; l'autre, SCHEURER-KESTNER, qui occupa la Présidence en 1894 et qui rendit à notre Société les plus éminents services.

Tous deux furent des savants de grand mérite qui, formés l'un et l'autre à l'École de WURTZ, s'orientèrent dans des voies différentes, chimie pure, pour l'un, et chimie appliquée pour l'autre, mais qui, tous deux, servirent utilement la cause de la Chimie française.

Tous deux, également, consacrèrent une grande part de leur activité à des tâches altruistes; l'un, GRIMAU, en se spécialisant dans l'Histoire de la Chimie où il écrivit ces deux livres remarquables que sont la vie de LAVOISIER et celle de Charles GERHARDT; l'autre, SCHEURER-KESTNER, en se consacrant aux affaires publiques et, dans un domaine plus particulier, en prenant en main les intérêts de notre Société dont il parvint, à une période critique de son existence, à assurer la prospérité en organisant des souscriptions industrielles qui, par la suite, furent souvent reprises et toujours couronnées de succès.

Toutefois ce qui caractérise et rapproche avant tout ces deux savants et ce qui est la cause de l'influence profonde qu'ils ont exercée sur moi-même et sur les hommes de ma génération, c'est que l'un et l'autre furent des patriotes, au tempé-

vement ardent et à l'âme généreuse qui, dans une circonstance tragique, alors qu'il s'agissait d'un officier français injustement condamné, n'hésitèrent pas à prendre publiquement parti pour défendre l'innocent malgré l'opposition du Gouvernement et la défaveur d'une opinion publique odieusement trompée. L'un et l'autre furent victimes de leur loyauté et de l'injustice des hommes : l'un, dut abandonner ses fonctions de Vice-Président du Sénat ; l'autre, fut privé par le Ministre de la Guerre d'alors, du laboratoire et de la chaire qu'il occupait à l'École Polytechnique.

Tels sont les hommes qui ont apporté dans la vie publique le sentiment de la dignité et de l'honneur, et qui ont en outre montré à leurs compatriotes, comme à leurs confrères chimistes, la voie du devoir.

Quand survint la guerre de 1914, les chimistes français nourris de tels exemples et soucieux de faire tout leur devoir, conjuguèrent leurs efforts pour apporter leur aide à la Défense nationale.

Vingt-cinq ans plus tard, notre pays a retrouvé les chimistes français placés au même poste de combat et tous remplis d'une même foi patriotique. Aussi, lorsqu'en juin 1940, nos laboratoires furent repliés en divers centres de province, ce fut pour tous avec l'espoir, non point d'une capitulation, mais d'un redressement de nos armées et d'une résistance prolongée dans laquelle les chimistes auraient continué à apporter leur concours. Vous savez ce qu'il en advint. Les Allemands ne manquèrent aucune occasion non seulement de nous piller et de nous appauvrir, mais aussi de nous brimer et de nous démoraliser. Tout ce qui pouvait conduire à la désunion des Français, prescription de race ou de doctrine, ils l'encouragèrent ou l'imposèrent, aussi bien dans la vie publique que dans les Sociétés scientifiques. Il semble bien qu'ils n'entendirent ne nous laisser qu'une seule liberté, celle de nous déchirer entre nous ou encore de nous avilir par une presse infâme rédigée par nos propres concitoyens.

Heureusement, ce fut cette oppression même qui créa ou fortifia les mouvements de résistance. Les chimistes y prirent leur part *non seulement* en se groupant et même en entrant dans l'action, notamment par la confection d'engins explosifs destinés à détruire les ouvrages de l'ennemi et à paralyser ses mouvements, *mais aussi* en préparant dans le plus grand secret le succès de l'insurrection par la confection des bombes incendiaires et de divers autres engins.

Je ne fus pas associé à cette forme chimique de la résistance qui resta, et pour cause, confinée à quelques initiés dont l'un ou l'autre racontera un jour toute l'histoire qui jusqu'ici n'a paru que par bribes dans divers journaux, mais qui fait le plus grand honneur à ceux de nos confrères chimistes qui en furent les héros.

Pour ma part, c'est vers la fin de 1943, que par mes attaches universitaires avec la médecine, je fus orienté du côté de la résistance médicale, résistance qui devait être si utile non seulement pour organiser les soins aux blessés dans la lutte clandestine contre l'envahisseur, mais aussi pour préparer les services médicaux indispensables pour la période de l'insurrection. Toutes ces organisations de résistance aussi bien médicale qu'universitaires ou intellectuelles tendent aujourd'hui, *quelques-unes* à fusionner ou à s'agréger, *toutes* à s'unir en une vaste Fédération qu'inspirerait et dirigerait le même esprit, qui doit désormais nous animer tous, celui de la résistance.

Aujourd'hui que la France est enfin libérée sinon de ses chaînes économiques, du moins de la honte et des misères de l'occupation, aujourd'hui que notre Société Chimique commence à éprouver elle-même les bienfaits sinon matériels du moins moraux de cette libération, c'est en effet cet esprit qui doit désormais nous animer. Aussi est-ce vers une seule pensée que nous devons tous nous tourner et c'est, mus par elle, que, tous, nous devons multiplier et associer nos efforts. Cette pensée, un seul mot doit la résumer : maintenir l'esprit de la résistance, cet esprit dont notre grand chef, le Général de GAULLE a été, et reste la vivante incarnation et, qui demain, après que nous aurons conquis la Victoire définitive, doit nous permettre d'assurer la renaissance de notre pays, de ses institutions scientifiques et plus spécialement de la Chimie française.

Cette résistance prolongée, à laquelle je vous convie, ce n'est plus seulement contre l'opresseur qu'elle doit être dirigée car quoique celui-ci ne soit pas encore complètement terrassé, sa fin nous apparaît toute proche.

Cette résistance c'est à la fois contre nos ennemis de l'intérieur et contre nous-mêmes que nous devons désormais la poursuivre. D'abord contre nos ennemis de l'intérieur, c'est-à-dire contre ceux de nos compatriotes qui, quelque bien intentionnés qu'ils puissent être, pactisent encore mentalement avec l'ennemi dont-ils admirent toujours les méthodes d'autorité et d'ordre sans jamais être parvenus à se rendre compte que ces méthodes ne sont qu'une façade dissimulant un despotisme sanguinaire et un mépris absolu de la justice et du droit. D'autre part, nous devons aussi lutter et résister contre nous-mêmes, c'est-à-dire contre l'ennemi intime qui vit en chacun de nous ou qui tend à s'y installer et qui, de quelque nom qu'on le désigne, qu'on l'appelle indifférence, mollesse, indolence, nous conduit à désertier le chemin du devoir et de l'action.

Pour nous, Chimistes français, héritiers d'un passé glorieux et magnifique, fils de la patrie de LAVOISIER, admirateurs de tous ceux qui furent les continuateurs immédiats et éloignés de l'œuvre de notre grand réformateur, notre devoir est tout tracé : demeurer fidèle à l'exemple que nous ont donné nos grands devanciers, accroître le patrimoine qu'ils nous ont légué, étendre le champ de nos recherches dans tous les domaines, mais surtout dans le difficile et passionnant domaine de la biologie, multiplier le nombre de nos chimistes encore beaucoup trop insuffisants ; en un mot, ne jamais rester stationnaires, toujours aller de l'avant et surtout éviter tout glissement vers une décadence dont nos adversaires qui en guettent à chaque instant les moindres symptômes ne manqueraient pas de triompher bruyamment. N'ont-ils pas en effet annoncé publiquement déjà cette décadence en deux circonstances douloureusement tragiques et pénibles pour notre pays lors de nos désastres de 1870 et de 1940, ajoutant ainsi à la calomnie la plus vile vis-à-vis d'un adversaire vaincu l'injure et l'insulte du vainqueur.

A la première de ces insultes, formulées en 1870 par KOLBE, l'un des meilleurs chimistes allemands, la réponse a été donnée par nos collègues français de la fin du XIX^e siècle et du début du XX^e, depuis LE BEL, WURTZ et BERTHELOT jusqu'à MOISSAN, CURIE, GRIGNARD et SABATIER.

Pour ce qui concerne l'autre, celle qui nous touche de plus près car cette insulte, quoique venant de la plume d'un Allemand moins connu, fut proférée en 1940, au lendemain de notre défaite, c'est à vous tous qui m'écoutez qu'il appartient de donner un démenti éclatant, mais surtout à vous jeunesse qui approchez à présent de la maturité, vous qui êtes les forces vives de la Nation et en qui nous plaçons tout notre espoir.

L'avenir de la Chimie française est entre vos mains, c'est à vous qu'il appartient de la faire prospérer en apportant ici même les plus beaux fruits de vos travaux et vos plus riches moissons, à vous qu'échoit désormais la noble mission de la conduire vers les hautes destinées auxquelles son glorieux passé lui donne droit.

Présidence de M. TIFFENEAU, Président.

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Sont nommés Membres de la Société :

MM. ROTHSTEIN, BLANQUET, GOUZEC, TOURNAIRE, GOUGE, GONNARD MARIGNAN.

Sont présentés pour être nommés Membres de la Société :

M^{lle} Hélène CONDUCHÉ, licenciée ès sciences, diplômée d'études supérieures, ingénieur-chimiste, 5, rue Paul-Doumer, à Meudon (S.-et-O.), présentée par MM. CHATELET et JOUAN.

Docteur DUBOULOZ, professeur à la Faculté de Médecine de Marseille, 92, rue Rainard, à Marseille (B.-du-R.), présenté par MM. ROCHE et DESNUELLE.

Le Président fait part du décès de M. Maurice NICLOUX.

Le plus grand de nos biochimistes français actuels, Maurice NICLOUX, vient de disparaître.

Sa mort est une perte irréparable pour la Science chimique française. Elle sera vivement ressentie non seulement par les membres de notre Société à laquelle il appartenait depuis plus de 40 ans, mais encore par tous ceux qui, en France comme à l'étranger, s'intéressent aux problèmes biologiques.

Maurice NICLOUX est né à Paris en 1873. Il doit sa formation scientifique première à l'École de Physique et de Chimie. Dès sa sortie de l'École en 1893, il entre comme préparateur dans le laboratoire de l'illustre physiologiste GREHANT qui lui donna comme sujet de recherches le dosage de l'alcool éthylique dans les tissus, dosage qu'il transformera plus tard en un microdosage et qu'il appliquera à divers problèmes de physiologie et de pathologie. Il se trouva ainsi entraîné dès le début dans une étude qui, largement étendue par la suite à de nombreuses autres substances, sera le problème de toute sa vie, celui de la mesure exacte et correcte des phénomènes biochimiques, mesure dont LAVOISIER avait démontré le premier la nécessité tant à la fois dans les réactions chimiques que biochimiques et dont Nicloux montra qu'elle reste l'élément primordial de toute étude expérimentale entreprise par le biochimiste. Après l'alcool, NICLOUX étudia le microdosage ou le semimicrodosage de la glycérine du formol. Bientôt abandonnant momentanément cette étude qu'il reprendra en 1906 dans le domaine des anesthésiques généraux, il aborde deux

problèmes essentiellement distincts d'une part, celui de la fixation de l'oxyde de carbone et de l'oxygène sur l'hémoglobine, d'autre part, celui de la lipase contenue dans les graines de ricin et d'une façon générale la saponification des corps gras.

Dans son travail sur l'hémoglobine il montre l'antagonisme qu'exercent sur cette substance l'oxygène et l'oxyde de carbone pour lesquels il constate que finalement lorsque l'équilibre de la réaction est atteint, il satisfait à la loi quantitative d'action de masse dont NICLOUX montre ainsi qu'elle est applicable à des systèmes hétérogènes à la condition que les équations des constituants du système soient celles des gaz. M. NICLOUX reviendra par la suite sur cette question de l'hémoglobine, notamment, en précisant les conditions qui président à la formation de la méthémoglobine. Dans son travail sur la lipase végétale, NICLOUX montre que la graine de ricin est contenue dans le cytoplasme, d'où on l'extrait par des méthodes physiques et qui constitue d'après lui un nouveau type de ferment cellulaire caractérisé par son insolubilité dans l'eau et sa destruction en présence de ce véhicule. En 1906, il aborde à la fois le problème du dosage des anesthésiques généraux dans les tissus animaux en fonction des divers degrés de l'anesthésie que produisent ces substances. Il montre que la fixation des anesthésiques, chloroforme, éther, chlorure d'éthyle, puis plus tard, protoxyde d'azote et éthylène est fonction de la teneur des tissus en lipoides confirmant ainsi la théorie lipoidique de l'anesthésie proposée par OVERTON et Hans MEYER. Il constate, d'autre part, que certains anesthésiques généraux sont décomposés dans l'organisme, notamment le chloroforme comme il l'avait montré avec DESGREZ expliquant ainsi l'acidose consécutive à l'anesthésie par cette substance. A la suite de ce travail, il est amené à étudier le problème des coefficients de solubilité dans ces divers anesthésiques qu'il montre être conformes à la loi d'HENRY dont on sait qu'elle relie la solubilité des gaz à leur pression partielle dans l'atmosphère gazeuse.

Son dernier travail, celui auquel il a appliqué jusqu'à la dernière heure tous ses efforts, concerne la répartition de l'eau dans les tissus en fonction de la nature de l'eau que ces tissus contiennent tandis que *in vitro* le rapport entre l'alcool et l'eau est toujours le même lorsque l'équilibre est atteint, il n'en est pas de même *in vivo* où tout se passe comme si, dans les tissus, 10 à 12 0/0 de l'eau s'y trouvaient sous une forme si intimement liée aux protéines que l'alcool ne s'y fixe plus suivant la même loi.

Les vingt premières années de recherches de M. NICLOUX ont été effectuées au Museum d'Histoire Naturelle, cependant qu'il avait dans l'intervalle conquis ses grades de docteur ès sciences physiques et de docteur en médecine et conquis de haute lutte en 1907, le titre de professeur agrégé de chimie biologique à la Faculté. Depuis 1919, il est devenu professeur de chimie biologique à la Faculté de Médecine de Strasbourg où il a dirigé pendant vingt ans l'Institut de Chimie biologique dont chaque année un volume imprimé montrait la nature et le nombre des travaux qui y avaient été réalisés. Il a créé une grande École de Biochimie avec une section spéciale consacrée à l'étude des microdosages indispensables pour ses recherches biochimiques. Il a, d'autre part, fait de nombreux élèves, qui sont devenus à leur tour des Maîtres, parmi lesquels je citerai BOIVIN, FONTES, GRABAR, GUILLEMET, ROCHE, THIVOLLE.

Lorsque survint la guerre de 1939 et lorsque la Faculté de Médecine de Strasbourg fut transférée à Clermont-Ferrand, Nicloux préféra se fixer à Marseille auprès de son élève Roche chez lequel il poursuivit personnellement et toujours avec la même rigueur et la même conscience, son étude sur « l'eau liée » des tissus. Mais dans ces derniers mois, se sentant fatigué, il se retira près des siens à Annecy. C'est là qu'après une courte maladie il mourut le 5 janvier dernier, l'âme pleinement rassénérée dans sa foi patriotique si ardente. N'avait-il pas eu la double joie d'apprendre que Strasbourg, où il avait professé pendant vingt ans, était définitivement reconquis et de voir sous ses yeux la ville d'Annecy, où il s'était retiré, enfin libérée par les Forces Françaises de l'Intérieur dans les rangs desquelles se trouvaient ses deux fils qu'il avait encouragés à répondre à l'appel du Général de Gaulle.

Je me fais votre interprète, auprès de M^{me} Nicloux et de ses enfants, pour leur adresser nos plus vives condoléances et pour leur exprimer les profonds regrets que la Société Chimique de France éprouve en cette douloureuse circonstance.

Le Président fait part également du décès de M. Léon BOURDIER, membre depuis 1906 et de M. Constant DAVID-RABOT, fidèle annonceur de notre Bulletin.

L'action de la chaux sur le soufre;
par MM. Guy EMSCHWILLER et Maurice VELAN.

L'action de la chaux sur le soufre en présence d'eau donne des polysulfures et de l'hyposulfite puis du sulfite attribuable à des réactions secondaires. L'étude

cinétique montre que la composition finale du système est fonction de la température et des proportions relatives des réactifs mis en œuvre. Une explication est donnée de l'ensemble des résultats.

Contribution à l'étude des racémiques (acide tartrique);
par MM. F. J. TABOURY et R. VAUTHIER.

La question de savoir si un racémique solide est une véritable combinaison des deux antipodes a fait l'objet de nombreux travaux. Backhuis Roozeboom, utilisant les techniques d'usage courant à son époque (en particulier l'analyse thermique) a montré que les formes actives pouvaient, soit donner lieu à un simple mélange (conglomérat), soit donner des cristaux mixtes (pseudo-racémique), soit une véritable combinaison (racémique vrai).

Dans le cas de l'acide tartrique racémique, l'analyse thermique ordinaire est ici imparfaite par suite de la décomposition lente de ce corps à sa température de fusion. Aussi la discrimination n'est-elle pas encore établie à son sujet.

Nous avons attaqué ce travail en associant à l'analyse thermique, devenue ici insuffisante, l'étude des spectres de poudre de rayons X qui permettent, par l'identification des phases, de voir auquel des trois cas distingués par Roozeboom on a affaire. On redonne ainsi à l'analyse thermique toute sa valeur.

La conclusion de ce travail est que l'acide tartrique racémique cristallisé est bien une combinaison molécule à molécule des acides droit et gauche. Cette conclusion est conforme à celle que fournit l'étude de l'absorption infra-rouge.

Détermination de la structure des tartrates métalliques à l'aide des spectres d'absorption infra-rouge; par MM. Jean LECOMTE et Clément DUVAL.

Bien que l'étude de la structure moléculaire des sels des quatre acides tartriques ait retenu l'attention de nombreux chercheurs, il ne semble pas que l'on ait, jusqu'ici, recouru aux spectres d'absorption infra-rouges. Ceux-ci sont particulièrement aptes, comme l'on sait, à mettre en évidence des différences mêmes légères de constitution pourvu que les éléments de symétrie ne restent pas les mêmes.

C'est pourquoi nous avons, par la méthode des poudres, mesuré entre 700 et 1.600 cm^{-1} (et parfois aussi entre 550 et 700 cm^{-1}), les spectres d'absorption de 11 tartrates droits, de 6 tartrates gauches, de 8 mésotartrates et de 7 racémates. Les résultats obtenus montrent que :

1° Comme on pouvait le prévoir, les spectres des tartrates droits sont identiques à ceux des tartrates gauches;

2° Les mésotartrates donnent des spectres pauvres en bandes où l'on observe seulement la moitié environ des maxima des tartrates actifs;

3° Les racémates conduisent à un nombre de bandes intermédiaires entre celui des constituants actifs et celui du composé inactif par nature.

Tous ces résultats s'interprètent par de simples considérations de symétrie. On ne peut envisager les racémates ni comme la juxtaposition des cristaux droits et gauches, ni comme des cristaux mixtes, mais comme de nouvelles combinaisons possédant un centre de symétrie puisque les spectres des constituants ne se retrouvent pas dans celui du produit final.

En considérant dans un modèle simplifié, l'ion tartrique comme formé par dix masses vibrantes, on prévoit 24 vibrations fondamentales distinctes (17 planes et 7 gauches). Nous indiquons alors par quel artifice et par quels raisonnements nous avons pu faire les attributions de fréquence.

Note sur la cristallisation de l'abiétate neutre de sodium en milieu aqueux;
par René LOMBARD.

Un certain nombre d'abiétates alcalins ont été obtenus à l'état cristallisé par divers auteurs, en opérant en milieu anhydre (alcool); par contre les essais de préparation des abiétates alcalins effectués en milieux aqueux n'avaient jamais conduit à des produits cristallisés; en raison de ce fait, il était admis, jusqu'à présent, que l'eau empêche la cristallisation des savons alcalins de l'acide abiétique, et que ceux-ci se présentent toujours sous un aspect gélatineux en présence d'eau.

Contrairement aux idées admises, j'ai pu observer la cristallisation de l'abiétate neutre de sodium en milieu aqueux, sous la forme d'aiguilles atteignant une longueur de plusieurs millimètres. Ce sel est peu soluble; il peut être aisément séparé des eaux-mères par essorage à la trompe, à travers une toile;

traité par l'acide acétique, il redonne l'acide abiétique avec ses constantes habituelles ($[\alpha]_D = -100^\circ$).

Ce savon cristallisé, bien défini, pourra éventuellement servir de matière première pour l'étude physico-chimique des résinates de sodium. En outre, il offre l'intérêt de permettre l'obtention aisée d'un acide abiétique parfaitement blanc, exempt de produits d'oxydation.

SÉANCE DU VENDREDI 9 FÉVRIER 1945.

Présidence de M. M. TIFFENEAU, président.

Sont nommés membres de la Société :

Mlle CONDUCHIE et le D^r DUBOULOZ.

Sont présentés pour être nommés membres de la Société :

Laboratoires du D^r Jacques AUCLAIR, 11, rue Gazan, Paris (14^e), présenté par MM. HARISPE et HATKY.

M. MARZOLF (Jean-Jacques), Ingénieur chimiste, 4, rue de l'Abbé de l'Epée, Paris (5^e), présenté par MM. CHRÉTIEN et PRÉVOST.

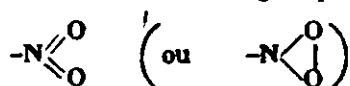
M. PASQUALI (Roger), ancien élève de l'Ecole de chimie de Mulhouse, Etablissements Fournier-Ferrier, Marseille (Bouches-du-Rhône), présenté par MM. LICHTENBERGER et DENIVELLE.

M. MAEDER (Robert), ingénieur chimiste I.C.C. et E.N.S.P., 43, Avenue des Etats-Unis, Clermont-Ferrand (Puy-de-Dôme), présenté par MM. CAGNIANT et DELUZARCHE.

Sur la prétendue isomérisation des sels xantho- et isoxanthocobaltiques;
par Jean LECOMTE et Clément DUVAL.

Les cobaltiammines renfermant l'ion $[\text{Co X}(\text{NH}_3)_6]^{++}$ ne doivent pas, dans la théorie de Werner, présenter d'isomères. Cependant, dans le cas où X représente NO_2 , on peut, d'après Jörgensen, préparer, à côté du chlorure xanthocobaltique $\text{Cl}_2[\text{Co NO}_2(\text{NH}_3)_5]$ jaune, un isomère de teinte rouge appelé chlorure isoxanthocobaltique ou nitrito cobaltique $\text{Cl}_2[\text{Co}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_5]$.

Par analogie avec la chimie organique où l'on rencontre fréquemment des dérivés isomères $\text{R}-\text{NO}_2$ et $\text{R}-\text{O}-\text{NO}$ (nitroéthane et nitrite d'éthyle, par ex.), Jörgensen avait admis que les sels xantho contiennent le groupement



et les sels isoxantho, le groupement $-\text{O}-\text{N}=\text{O}$. Partageant cette manière de voir, Werner désigna sous le nom de *Salz-isomérisation* (isomérisation de sels) ce cas spécial de structure qui constituait cependant, à notre avis, une entorse à la systématique de ce savant.

Comme nous connaissons parfaitement, maintenant, les fréquences des maxima d'absorption infra-rouge des deux groupements NO_2 et $\text{O}-\text{NO}$, nous nous sommes proposés de vérifier l'exactitude des attributions faites par Jörgensen. Nous avons préparé les 2 chlorures « isomères » et mesuré leur spectre d'absorption infra-rouge entre 3 et 15 μ par la méthode des poudres, ce qui n'altère pas les substances.

Les spectres obtenus présentent une grande analogie et montrent la présence constante du groupement NO_2 , mais le chlorure isoxantho accuse pour 7,65 μ une bande forte supplémentaire, absente chez le chlorure xantho quand il possède une teinte jaune pâle, présente lorsqu'il a des colorations chamois à brun-jaune. Cette bande supplémentaire a été identifiée comme appartenant au chlorure purpurocobaltique, sel qui sert à la préparation et qui précipite à l'état de trace sous l'action de l'acide chlorhydrique ajouté au cours du traitement. Le chlorure isoxantho est donc du chlorure xantho souillé par une impureté.

Les spectres de Debye et Scherrer réalisés avec les deux « isomères » à l'aide de la raie $\text{K}\alpha$ du cuivre sont en tous points identiques.

Le chlorure isoxantho donne une coloration rouge avec l'ion Ti^{+} qui doit être rapportée au chlorure purpuréol figurant comme impureté. La vitesse d'attaque du chlorure isoxantho par l'acide chlorhydrique était considérée comme plus grande que celle du chlorure xantho mais doit être expliquée par la présence d'une trace de nitrite xantho qu'il renferme en plus grande quantité.

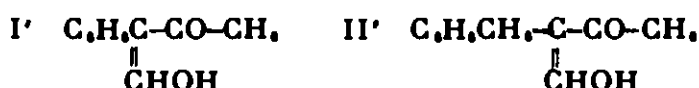
Nous nous expliquons maintenant pourquoi le chlorure isoxantho, ne donne jamais les autres sels de sa série par doubles décompositions mais toujours les sels xantho et pourquoi, les spectres d'absorption des deux solutions aqueuses sont analogues.

*Préparation de deux séries de dérivés hydroxyméthyléniques
de cétones aromatiques du type $C_6H_5CH_2COCH_3$;
par Maurice Roch.*

La condensation du formiate d'éthyle sur la phénylcétone ou sur la benzyl-acétone, par le Na ou l'éthylate de Na pulvérisés en suspension dans l'éther anhydre, conduit aux dérivés hydroxyméthyléniques I et II (M. MONTAGNE et M. ROCH, *Bull.*, 1944, [5], 11, 195); composés peu stables à l'état libre et se polymérisant rapidement.



J'ai constaté que, en remplaçant dans ces condensations l'éther anhydre par l'alcool absolu, on obtient, dans de bonnes conditions, les composés isomères cristallisés et relativement stables I' et II', d'accès difficile et jusqu'ici peu étudiés.

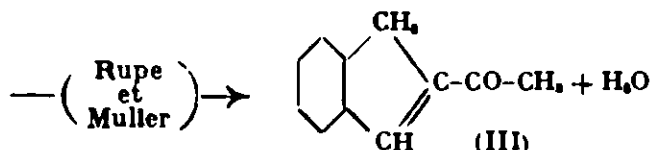
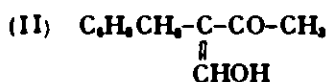


Suivant que l'on opère dans l'éther anhydre, ou dans l'alcool absolu, le processus de la réaction est donc totalement différent, et on peut ainsi préparer à volonté l'une ou l'autre des deux séries de dérivés. Cette observation ne présente pas seulement un intérêt synthétique évident, il s'agit ici d'un phénomène nouveau dont l'étude contribuera à l'explication du mécanisme des réactions de Claisen.

Des recherches sont en cours, pour voir jusqu'à quel point les résultats précédents sont susceptibles de généralisation. Dès maintenant je puis dire que la cétone $C_6H_5(CH_2)_nCOCH_3$ donne aussi deux dérivés hydroxyméthyléniques isomères.

*Sur le soi-disant « β -acétyl indène » de Rupe et Müller;
par Maurice Hoch.*

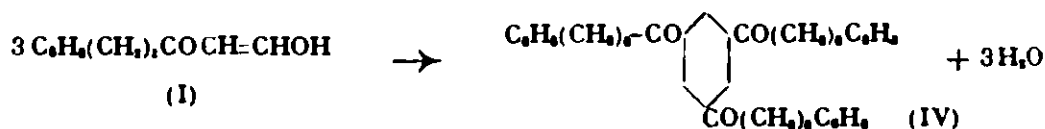
Il a été établi, dans une communication antérieure (M. MONTAGNE et M. ROCH, *Bull.*, 1944, [5], 11, 195) que la condensation de la benzylacétone avec le formiate d'éthyle par l'éthylate de sodium, dans l'éther anhydre, donne un dérivé hydroxyméthylénique de structure I, et non, comme le prétendent Rupe et Müller, un dérivé de structure II. Un des principaux arguments de ces auteurs est la formation d'un produit de déshydratation qu'ils ont appelé : β -acétylindène et auquel ils attribuent la formule III.



Ce corps III conduirait par oxydation nitrique, d'après Rupe et Müller, à l'acide phthalique caractérisé par son anhydride.

J'ai obtenu, par la même méthode que ces auteurs, un produit de même point de fusion, F. 122°, et de mêmes solubilités; il semble donc bien que j'ai eu entre les mains le même dérivé de déshydratation que Rupe. Son oxydation nitrique ne m'a donné aucune trace d'acide phthalique; par contre j'ai obtenu, avec de bons rendements, de l'acide trimésique à côté de notables quantités d'acide benzoïque; l'acide trimésique a été identifié par son triester éthylique, F. 132°, que j'ai préparé synthétiquement.

Ce résultat ne peut s'expliquer que si le soi-disant « acétylindène » est un produit analogue au triacétylbenzène, qui s'obtient aisément par condensation de 3 molécules de l'hydroxyméthylène acétone; c'est le triphénylpropionyl-benzène IV qui dérive d'un hydroxyméthylénique de structure I.



SÉANCE DU VENDREDI 23 FÉVRIER 1945.

Présidence de M. M. TIFFENEAU, président.

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Sont nommés membres de la Société :

Laboratoires du Docteur Jacques AUCLAIR, MM. MARZOLF, PASQUALI, MAEDER.

Sont présentés pour être nommés membres de la Société :

M. Auguste BLONDON, ingénieur chimiste I. C. P., 24, rue Pasteur, Enghien-les-Bains (S.-et-O.); M. BELLET, pharmacien, 55, quai de Valmy, Paris (10^e) et M. JEQUIER, docteur en pharmacie, 74 bis, avenue de Saint-Mandé, Paris (12^e), présentés par MM. PENAU et VELLUZ.

M. Pierre MACHEREL, ingénieur agricole, diplômé des Études supérieures des Industries du Lait, à Saint-Gervain-du-Corbières (Orne), présenté par MM. LEMOIGNE et DELABY.

LABORATOIRES DE RECHERCHES DE LA SOCIÉTÉ ORGA, 35, rue Vernet, Paris (8^e), présentés par MM. NAU et RANGIER.

M. Robert LABEY, ingénieur E. P. C. I., 9, allée des Alouettes, Le Vésinet (Seine-et-Oise), présenté par MM. CHAMPETIER et CHATELET.

Les plis cachetés n° 907 et 908 ont été déposés le 9 février par les Établissements CHIRIS.

La Société a reçu les ouvrages suivants :

Contribution à l'étude du bore, par J. CUEILLERON, assistant à la Faculté des Sciences de Paris. Thèse de Doctorat ès Sciences physiques, Paris, 1944.

Sur la pyrolyse et la réduction par l'hydrogène des séléniates de quelques métaux de la série dite magnésienne, par J. GÉNOIS, pharmacien, préparateur à la Faculté de Montpellier, 1945.

Application des spectres d'absorption infrarouges à l'analyse des hydrocarbures et à la détermination de leur structure moléculaire (exposé d'ensemble), par Jean LECOMTE.

Cette mise au point groupe un certain nombre de travaux exécutés au Laboratoire des Recherches physiques à la Sorbonne sur les hydrocarbures, tant par l'auteur que par les travailleurs appartenant à « l'équipe de l'infrarouge ».

I. — On rappelle d'abord le principe de l'application du spectre infrarouge en vue de l'analyse des composés organiques ou minéraux, et ensuite la technique expérimentale ainsi que les conditions à observer pour obtenir des spectres d'absorption interprétables. Relativement à ce dernier point, il s'avère parfois inutile d'explorer un domaine spectral très étendu. Qu'il s'agisse de la région infrarouge située près du spectre visible, ou de celle qui se place à des plus grandes longueurs d'onde, on n'arrive à de bons résultats que si l'on opère avec une dispersion convenable. C'est pourquoi on a divisé en une dizaine de tranches le domaine infrarouge, compris entre le spectre visible et des longueurs d'onde de 90 μ environ, chacune d'elles correspondant, au Laboratoire des recherches physiques à la Sorbonne, à la zone d'utilisation d'un spectromètre. Ces appareils permettent presque tous d'enregistrer automatiquement les intensités des radiations en fonctions des longueurs d'onde, et on donne la description de dispositifs particulièrement intéressants. On indique aussi les raisons qui permettent de choisir une gamme de longueurs d'onde plutôt qu'une autre, en vue de l'étude d'un problème déterminé.

II. — D'une manière générale, et en particulier pour l'étude des hydrocarbures, le spectre infrarouge donne de bons résultats parce que : 1° on a affaire à un spectre moléculaire qui reflète toutes les modifications dans la structure des composés ; 2° on mesure un nombre important de bandes, ce qui facilite l'identification des hydrocarbures ; 3° une petite quantité de substances suffit pour obtenir un spectre complet ; 4° on peut étudier ces corps dans l'état où ils se trouvent, non seulement à l'état liquide, et à l'état de vapeur, mais encore sous forme d'une mince couche solide obtenue par fusion, ou même à l'état de poudre, ce qui est particulièrement précieux pour l'examen des hydrocarbures polycycliques par exemple.

III. — Avec les *hydrocarbures purs*, deux problèmes principaux se posent : la distinction des isomères et le classement des homologues. On passe en revue divers

formes d'isomérisie (forme de la chaîne carbonée, place des liaisons éthyliques, positions des substitutions sur un noyau). On montre que le spectre infrarouge fournit des indications intéressantes et immédiatement interprétables, du point de vue analytique, même dans le cas de carbures à poids moléculaire élevé et de carbures polycycliques.

Le classement des homologues se présente comme plus délicat, mais il peut s'effectuer par plusieurs méthodes : comparaison des positions des maxima, ou de leurs intensités, en recourant au besoin à certaines règles empiriques en apparence.

Les mélanges de carbures s'étudient aussi avec succès au moyen du spectre infrarouge à condition que le nombre des constituants ne soit pas trop élevé (2 ou 3 par exemple). L'infrarouge proche (du visible à 3.5μ) ou seulement une partie de cette zone, aussi bien que l'infrarouge moyen ($8 - 15 \mu$) s'utilisent avec un égal succès. La sensibilité de la méthode se présente comme très variable et oscille entre moins de 1 % et 10 %.

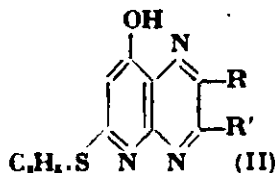
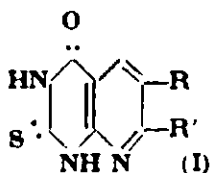
IV. — Sans entrer dans des considérations théoriques détaillées, on indique que l'étude de la symétrie des molécules se trouve à la base de l'interprétation des spectres moléculaires des hydrocarbures. Pour essayer d'identifier les modes de vibration avec des fréquences réellement observées dans les spectres, on peut faire appel à la structure fine des bandes, à la concordance ou l'alternance entre les spectres d'absorption et de diffusion, à la dépolarisation des raies Raman ou à la comparaison des spectres des hydrocarbures avec ceux d'autres fonctions chimiques de structure analogue. Cette dernière méthode se présente comme applicable à tous les cas, mais elle demande, par contre, la connaissance des fréquences propres de beaucoup de corps différents.

Conclusion.

Les spectres d'absorption infrarouges, malgré certaines difficultés d'application et d'interprétation, fournissent, dans le cas des hydrocarbures, des renseignements analytiques qui permettent de compléter, d'une manière heureuse, les indications de l'analyse chimique et d'autres méthodes physico-chimiques.

Etude sur les ptérines de synthèse. II. — Etude physico-chimique des thioptérines,
par Michel POLONOVKI, Sylvain GUINAND, Marcel PESSON et Roger VIELLEFOSSÉ.

Dans un mémoire précédent, nous avons montré que parmi les thioptérines de synthèse, les unes du type I ne présentent aucune fluorescence, alors que d'autres, du type II, sont douées d'une intense fluorescence bleue ou verte suivant les substituants.



Nous cherchons dans le présent travail à lier cette différence à la structure des composés en nous appuyant sur l'étude des spectres d'absorption et de la fluorescence.

Nous avons, en outre, mis en évidence une action inhibitrice des dérivés de la forme I sur la fluorescence de diverses ptérines notamment du type II. Cette inhibition est rattachée à l'hypothèse émise par F. Perrin (1927).

SÉANCE DU VENDREDI 11 MARS 1945.

Présidence de M. M. TIFFENEAU, Président.

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Sont nommés membres de la Société :

MM. BLONDON, BELLET, JEQUIER, MACHEREL, LABEY, LABORATOIRES DE RECHERCHES DE LA SOCIÉTÉ OUGA.

Sont présentés pour être nommés Membres de la Société :

M. Thol LEVAN, Ingénieur-Chimiste E. C. B., licencié ès sciences physiques, 26, rue Servandoni, Bordeaux (Gironde), présenté par MM. BRUS et FAUCONNAU.

M. René CHALAUST, licencié ès sciences, 21, avenue Henri-Martin, Nanterre (Seine), présenté par MM. AUBEL et DENIVELLE.

M. Serge ECARY, Ingénieur-Chimiste E. P. C. I., 19, rue de la Félicité, Paris (17^e); M. Raymond BRISSON, Ingénieur-Chimiste E. P. C. I., licencié ès sciences physiques, 16, rue des Cèdres, La Varenne-Saint-Hilaire (Seine); M. Jean ROBERT, Ingénieur-Chimiste E. P. C. I., 39, rue de Nantes, Paris (19^e); M. Jacques ROBERT, Ingénieur-Chimiste E. P. C. I., 39, rue de Nantes, Paris (19^e); M. Pierre POIRIER, 51, boulevard Beaumarchais, Paris (3^e), présentés par MM. DELÉPINE et DUFRAISSE.

MM. BIAISE, Henri VIDALENC, WEIMANN, Maurice BARBIER, Eugène RIVIÈRE, GERLINGER, Paul CHATARD et RICHARD, Ingénieurs à la Société Francolor, 9, avenue George-V, présentés par MM. Louis FROSSARD et SACK.

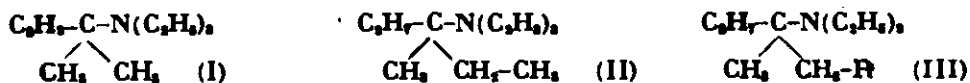
M. Jean BESSON, Agrégé de physique, 38, rue Dunois, Paris, présenté par MM. JOLIBOIS et HACKSPILL.

Contribution à l'étude de la réaction « anormale » de l'iodure de méthylmagnésium sur la N-diéthylbutyramide,

par Marthe MONTAGNE et Thérèse GUILMART.

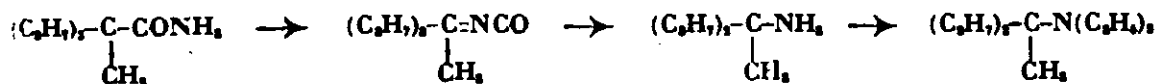
On sait (M. MONTAGNE, *C. R.*, 1926, **183**, 217; 1928, **186**, 874; **187**, 128) que la réaction de $\text{CH}_3\text{MgI} + \text{CH}_3\text{I}$ sur la N-diéthylbutyramide donne naissance aux 2 amines tertiaires (I) et (II). Lorsqu'on remplace, dans la même réaction, CH_3I par RX on observe encore la formation d'une base dite « anormale », dont la constitution (III), admise par analogie avec le premier terme (II), n'avait pas été vérifiée jusqu'ici.

La synthèse de la base « anormale », faite dans le cas où $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, montre qu'elle a effectivement la constitution (III) homologue de (II).



La réaction de $\text{CH}_3\text{MgI} + \text{RX}$ sur la N-diéthylbutyramide correspond donc à la fixation sur l'amide d'un radical CH_3 et du radical $-\text{CH}_2-\text{R}$, formé par enchaînement du radical $-\text{R}$ avec le groupe $-\text{CH}_2-$ emprunté à CH_3MgI . Cette soudure en chaîne droite des deux radicaux permet de rejeter l'hypothèse d'un échange fonctionnel entre CH_3MgI et RX qu'on pouvait envisager pour expliquer le mécanisme de la réaction « anormale ».

La synthèse de la base (III) où $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, a été faite par dégradation d'Hofmann de la méthyldipropylacétamide par une suite de réactions dont le schéma, établi par l'une de nous dans des travaux antérieurs (M. MONTAGNE, *Annales de chimie*, 1930, **13**, 111; *C. R.*, 1930, **191**, 139), est le suivant :



Sur les spectres d'absorption de quelques sels complexes du cobalt et du chrome trivalents,

par M^{me} CHATELET et M. CHATELET.

M. CHATELET, au nom de M^{me} CHATELET et au sien, expose les résultats d'un travail déjà ancien sur les bandes d'absorption ultra-violettes de quelques complexes du chrome et du cobalt trivalents. Il s'agit des chlorures d'hexammine, d'aquopentammine, de chloropentammine et de nitropentammine. Les résultats obtenus sont les suivants :

1^o Le remplacement dans l'ion complexe du cobalt par le chrome déplace le maximum de la bande de 120 nombres d'onde (nombre d'ondes par mm) vers le visible.

2^o Les deux chlorures de nitrocobaltpentammine nitro et isonitro ont des maxima d'absorption distants de 220 nombres d'onde.

3^o Le chlorure de nitrochrome pentammine présente la différence de 120 nombres d'onde avec l'isonitro cobalt pentammine.

Domaine d'existence et propriétés des états allotropiques du cérium métallique,
par Félix TROMBE et Marc FOEX.

HULL et d'autres auteurs ont trouvé dans certains échantillons de cérium, l'existence simultanée de deux états cristallins (cubique face centrée et hexagonal compact). D'autre part, un cérium chimiquement pur (0,01 0/0 Fer) examiné en 1934, par F. TROMBE, donnait à basse température des anomalies magnétiques très notables.

Les auteurs se sont proposés de déterminer par différentes études physiques, les domaines d'existence, les propriétés et les conditions de préparation des états allotropiques du cérium métallique.

Une étude dilatométrique effectuée d'abord a montré que le cérium refroidi rapidement (variété γ) présentait vers les basses températures (-165°) une contraction considérable (variété α) (diminution de volume de 10 0/0); cette variété est à nouveau transformable en γ à température ascendante vers -100° C. Si le cérium à partir de $+300^{\circ}$ C est refroidi très lentement, il augmente légèrement de volume et ne donne plus à basse température qu'une contraction très réduite aux températures indiquées; des traitements thermiques entre 0° C et -195° C permettent de réduire encore cette contraction jusqu'à 5 0/0 de la valeur initiale observée. L'état ainsi défini (β) est stable entre $+150^{\circ}$ et -195° C. Au-dessus de 400° C, on admet aussi d'après des essais antérieurs, l'existence d'un état δ .

Les états α β γ ont été caractérisés par les auteurs, non seulement à l'aide de mesures de dilatation, mais également par des mesures magnétiques et électriques qui font apparaître à des températures pratiquement identiques, l'existence de fortes anomalies. Le cérium métallique peut être orienté par des traitements thermiques convenables vers l'un de ses états allotropiques à partir d'un état initial quelconque.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SEANCE DU 26 FÉVRIER 1944.

Présidence de M. LICHTENBERGER, président.

La présence des thiosulfates dans l'urine et sa signification physiologique,
par MM. Cl. FROMAGEOT et A. ROYER.

La présence des thiosulfates dans l'urine des différents animaux supérieurs est connue depuis longtemps, mais son origine est encore très discutée. Utilisant la méthode décrite précédemment pour le dosage des thiosulfates, il est possible de suivre quantitativement les variations du thiosulfate de l'urine, chez un animal donné, en fonction d'un certain nombre de conditions: c'est ainsi qu'en faisant jeûner un animal que l'on a préalablement purgé, et dans l'intestin duquel on a introduit une grande quantité de ferment lactique et d'eau lactosée, de telle sorte que les fermentations intestinales soient réduites au minimum, on observe un accroissement extrêmement net de la proportion de thiosulfate excrété.

Les auteurs voient l'origine de ce phénomène dans l'accroissement du métabolisme du soufre provenant des protéines propres de l'organisme, et pensent que ce phénomène apporte une sérieuse présomption en faveur de l'origine endogène des thiosulfates.

Sur quelques sels et dérivés de la guanidine,
par Roger PERROT.

D'après ACKERMANN, l'action du benzènesulfochlorure sur une solution aqueuse de carbonate de guanidinium et de potasse caustique conduit à la benzènesulfonyl-guanidine (F. 212°), composé reconnu par KARRER et EPPRECHT, comme étant en réalité le benzènesulfonate de guanidinium.

Or, des publications récentes de MARSCHALL et des brevets de l'American Cyanamid Co, indiquent qu'il est possible de préparer de véritables dérivés aryl-sulfonylés de la guanidine.

L'auteur a étudié en détail les réactions entre quelques sulfochlorures et la guanidine libre, ainsi que des solutions aqueuses de sels de guanidinium en présence ou non de potasse caustique.

1° Benzènesulfochlorure et solution aqueuse de carbonate de guanidinium en présence de HOK :

On obtient un mélange de benzènesulfonylguanidine (F. 215°) et de benzènesulfonate de guanidinium qui domine (F. 212°).

2° Mêmes constatations avec d'autres sels de guanidinium en présence de HOK.

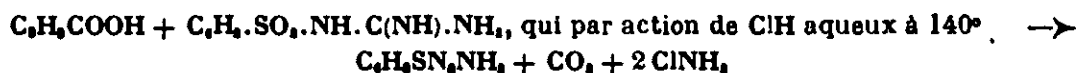
3° Benzènesulfochlorures et solution aqueuse de carbonate de guanidinium : Il se forme uniquement le benzènesulfonate de guanidinium.

4° Benzènesulfochlorure et solution alcoolique de guanidine :

On obtient la benzènesulfonylguanidine accompagnée du benzènesulfonate.

Dans tous les cas, il se forme naturellement du chlorhydrate de guanidine.

La benzènesulfonylguanidine a été préparée également par action du benzènesulfochlorure sur la monobenzoylguanidine (benzène sulfonyl-benzoylguanidine F. 233°), suivie d'une hydrolyse par ClH donnant :



Des résultats semblables ont été obtenus avec les ortho et paratoluènesulfochlorures, le parachlorobenzènesulfochlorure, le *p*-acétylaminobenzènesulfochlorure et le méthanesulfochlorure.

SÉANCE DU 26 MARS 1944.

Présidence de M. LICHTENBERGER, président.

Estérification nitrique et nitration d'aminoalcools, par J. BARBIÈRE.

M. BARBIÈRE donne les résultats principaux d'un travail qu'il a effectué à l'Institut Pasteur de Paris sous la direction de M. E. FOURNEAU.

Il a étudié d'abord l'estérification nitrique d'amino-alcools de la série acyclique à fonction alcool primaire (dérivés de l'amino-éthanol), et à fonction secondaire et même tertiaire.

Dans la série aromatique, il a étudié l'action de l'acide nitrique sur les benzyl-phényl-éthyl et phényl-propyl-aminoéthanol, dans lesquels la fonction aminée est séparée du noyau aromatique respectivement par un, deux, trois atomes de carbone.

L'action de l'acide nitrique sur ces corps est intéressante, car par cette opération on peut introduire l'azote dans la molécule sous trois formes : nitrate, ester nitrique et dérivé nitré dans le noyau aromatique, et il était naturel de penser que la position ortho, para ou méta occupée par le dérivé nitré dans le noyau était fonction du nombre d'atomes de carbone de la chaîne latérale séparant la fonction amine du noyau aromatique.

Guidé dans ces recherches par les travaux de INGOLD et de ses collaborateurs sur la nitration de la benzylamine et de la phényléthylamine, d'après lesquels plus le nombre d'atomes de carbone séparant le noyau aromatique de l'azote de la fonction amine est grand, plus est élevée la proportion d'isomère para nitré dans le noyau. L'auteur a retrouvé les résultats de même ordre avec les benzyl-amino-éthanol et phényl-aminoéthanol. La proportion d'isomère para est de 42 0/0 dans le premier cas, et de 65 0/0 dans le second.

M. BARBIÈRE a complété d'autre part, les essais de nitration déjà effectués sur l'éphédrine. Il a estérifié par l'acide nitrique la fonction alcool en même temps qu'il fixait un groupe NO₂ dans le noyau. Il a comparé les produits provenant de l'action de l'acide nitrique concentré sur l'éphédrine et sur son stéréoisomère la pseudo éphédrine. Il a enfin fait agir l'acide nitrique sur l'isomère de position de l'éphédrine : l'isoéphédrine, ce qui lui a permis de retrouver les résultats obtenus dans la nitration des benzyl et phényl-éthyl-aminoéthanol : dans l'éphédrine l'azote étant fixé en bêta par rapport au noyau, la nitration dans celui-ci s'effectuera surtout en para (comme le phényl-éthyl-aminoéthanol). Au contraire, avec l'isoéphédrine pour lequel l'azote est fixé en alpha par rapport au noyau, la nitration s'effectue principalement en méta (comme le benzyl-aminoéthanol).

*Sur le dosage des mélanges d'acides hypophosphoreux, phosphoreux et orthophosphorique
et de leurs sels,*

par MM. René PARIS et Pierre TARDY.

La plupart des méthodes proposées pour résoudre ce problème, sont basées sur des réactions d'oxydation des composés hypophosphoreux et phosphoreux, suivies d'une détermination du phosphore total permettant de doser l'acide orthophosphorique par différence. Ces opérations demandent plus d'une journée de travail, et n'offrent pas une garantie absolue de certitude. Il est beaucoup plus expéditif et aussi précis de doser les trois acides par voie thermométrique, en se basant sur la neutralisation progressive de leurs acidités de force inégale.

Ce problème rappelle celui du dosage des trois acides phosphoriques résolu déjà par PARIS et ROBERT (*Bull. Soc. Chim.*, 5^e série, 1943, 10, 224), au moyen de la méthode thermique. L'acide hypophosphoreux se conduit en effet comme un monoacide fort (hypophosphite monosodique), l'acide phosphoreux possède une acidité forte (phosphite monosodique), et une acidité moyenne (phosphite disodique), tandis que l'acide orthophosphorique met en évidence ses trois acidités bien connues : une forte, une moyenne et une faible. Par conséquent, la courbe thermométrique de neutralisation (température en fonction du volume de base ajoutée), du mélange des trois acides accuse trois brisures d'abscisses inégales, qui correspondent respectivement à la neutralisation des acidités fortes, moyennes et faibles, et qui permettent de calculer les proportions des trois acides. Le dosage est très rapide (1/2 heure), et à condition de bien choisir les dilutions, susceptible d'une précision de 1 à 2 0/0.

S'il s'agit d'analyser un mélange de sels de ces acides, on ne peut se contenter d'opérer en sens inverse, c'est-à-dire d'ajouter un acide fort aux sels dans l'espoir de « déplacer » leurs acides. Par contre, en ajoutant un excès d'acide fort et en titrant thermiquement en retour par la soude, on se retrouve dans les conditions d'application de la méthode précitée avec cette différence que pour un mélange de trois sels, la courbe ne fournit ici que deux brisures utilisables (car l'acidité forte est indéterminée), qu'il faut par conséquent compléter cette détermination par celle du phosphore total suivant les méthodes habituelles.

Ce procédé mi-thermique, mi-chimique, demeure néanmoins plus rapide que les dosages classiques.

Solubilité des sels métalliques, essai de systématique,
par M. G. CHAPAS.

Les modes habituels d'expression de la solubilité présentent l'inconvénient de faire appel à des unités arbitraires de masse ou de volume, et qui n'ont aucune relation effective avec la seule grandeur, la molécule, qui doit retenir l'attention du chimiste ou du physicien.

On a reconnu depuis longtemps que les termes « soluble » ou « Insoluble » ont une signification relative et, en comparant deux sels de masses moléculaires très différentes, on dira que le plus lourd est très soluble parce que sa solubilité (pour 100 g de solvant) est représentée par un grand nombre, tandis que l'autre, de faible masse moléculaire paraît peu soluble; en recalculant les solubilités en moles, on pourra tomber sur la conclusion opposée, l'eau se saturant avec un petit nombre de molécules du premier et avec un nombre plus grand de molécules du second; cette conclusion est évidemment la seule acceptable pour le chimiste.

En chimie-physique, l'emploi exclusif des moles comme unités de masse conduit aux lois rigoureuses de la solubilité contenues dans l'équation de LA CHATELIER et SCHRODER appliquée sous des formes diverses; la concentration est exprimée par la *fraction moléculaire* rapport du nombre de moles d'un constituant au nombre total de moles dans une phase. Cette expression a, à un point de vue moins théorique, l'inconvénient d'être un peu abstraite.

Je proposerai d'indiquer, pour un sel donné à une température donnée, le nombre n de moles du solvant pour un mole de sel dans la solution. Quelques expérimentateurs (FUNK, MEUSSER, DIETZ), ont employé un mode assez voisin, moles de sel pour les OH_2 . Après transformation des données classiques pour la température de 20° C, on peut comparer les solubilités n . Un sel peut être qualifié :

Soluble,	pour n compris entre	8 et	12 OH_2
Très soluble,	—	4 —	8 OH_2
Extrêmement soluble,	—	1 —	4 OH_2
Assez soluble,	—	12 —	30 OH_2
Peu soluble,	—	30 —	100 OH_2
Très peu soluble,	—	supérieur à	100 OH_2

L'expression proposée servira d'abord à comparer les solubilités des sels ayant un ion commun : on constate des variations assez régulières dans le groupe des

métaux alcalins (Li et Na se séparant d'ailleurs des éléments suivants), dans celui des alcalino-terreux ou pour les halogénures d'un même métal; pour les sels d'anions complexes (NO_3^- , SO_4^{2-} , ClO_4^- , ...), la solubilité est toujours une fonction décroissante de la masse atomique du cation, tandis qu'elle est croissante chez les fluorures et les chlorures alcalins. Il est à remarquer que l'ordre ainsi trouvé à 20° C se conserve lorsqu'on compare les solubilités aux températures d'eutexie malgré les différences importantes entre celles-ci.

La solubilité n peut apporter quelques lumières dans le problème de la constitution des sels doubles. L'alun ordinaire $(\text{SO}_4)_2\text{AlK}$ par exemple, est un sel extrêmement peu soluble, $n = 244 \text{ OH}$ (20° C), tandis que $n = 87$ et 52,2, respectivement pour SO_4K_2 et $(\text{SO}_4)_2\text{Al}$. Il y aurait là un argument en faveur de l'existence d'un anion complexe $[\text{Al}(\text{SO}_4)_2]^-$. Mais n est une fonction très rapidement décroissante de t , et vers 100°, on trouve que sa valeur se rapproche de celle calculée pour un simple mélange des deux sulfates. Les calculs seront poursuivis pour les autres aluns, connus, ainsi que pour les sulfates doubles de la série magnésienne (schœnites).

En divisant n par le nombre des ions du sel dissous, on obtient le nombre de molécules OH_2 caractérisant l'hydratation *moyenne* des ions dans la solution saturée. Dans la théorie moderne des liquides, qui pose des limites à la conception cinétique primitive, on suppose un arrangement presque régulier des molécules, troublé seulement par des déplacements d'amplitude assez faible; c'est la théorie des molécules encagées. On peut considérer aussi les ions encagés dans leur entourage de molécules OH_2 , et chercher pour l'ensemble une distribution moyenne qui doit être en relation avec la constitution des ions dissous.

Le cas des sels très peu solubles soulève un autre problème, celui de la détermination dans un milieu contenant un très petit nombre d'ions, du champ des forces intermoléculaires qui s'oppose à la destruction du réseau cristallin de la phase solide.

SÉANCE DU 29 AVRIL 1944.

Présidence de M. LICHTENBERGER, président.

Influence de l'oxygène sur la cystéinase du bacillus coli, par Cl. FROMAGEOT et L. GRAND.

Continuant leurs investigations sur le métabolisme de la cystéine par différents microorganismes, les auteurs ont constaté que la dismutation interne de la cystéine par *B. Coli*, dismutation aboutissant à la production, en quantités équimoléculaires, de NH_3 et de H_2S , est fortement accrue par l'oxygène de l'air et par le glucose lorsque l'on opère avec des bactéries non préalablement adaptées à la cystéine.

Avec des organismes adaptés, l'on observe un résultat inverse,

Les auteurs discutent la signification de ce phénomène en ce qui concerne l'activation et le fonctionnement des différents systèmes fermentaires en jeu.

Sur les nucléoprotéines du pancréas, par Cl. FROMAGEOT et M^{lle} CHANG CHI TAN.

Commencant une étude comparée des nucléoprotéines des différents tissus et organes des animaux supérieurs, les auteurs ont caractérisé, dans le pancréas du bœuf, la présence d'au moins trois nucléoprotéines qu'ils désignent respectivement sous les noms de nucléoprotéine I, nucléoprotéine II et nucléoprotéine III. Dans la présente communication, ils donnent quelques détails sur la nucléoprotéine I, précipitable de ses solutions alcalines par le CO_2 , soluble en milieu faiblement acide, et dont le point isoélectrique est voisin de $\text{pH} = 6,2$.

Le comportement de cette substance au cours de sa précipitation indique qu'elle est homogène.

Son étude chimique a permis d'y doser un certain nombre d'acides aminés dont les proportions semblent obéir à la loi de périodicité de BERGMANN. Cette nucléoprotéine séchée sous vide contient 1,32 0/0 P, 1,26 0/0 S et 15,2 0/0 N. Précipitée au voisinage de la neutralité, elle est d'autre part riche en cendres (6,7 0/0).

Complexes ammines du platine bivalent, par M. M. LESBRE.

Ce travail fait suite à une étude publiée antérieurement (M. LESBRE, *C. R.*, 1932, 196, 195-880), relative à la formation d'ions complexes argentiguanidiniques.

On avait décelé par la méthode des forces électromotrices de P. Job (*C. R.*, 1923, 176, 442), l'existence en solution de deux complexes très dissociés ($\text{Ag}(\text{CN}_2\text{H}_5)$, et $\text{Ag}(\text{CN}_2\text{H}_4)$), et déterminé leurs constantes d'équilibre. Dans ce dernier la guanidine paraît douée, vis-à-vis de l'argent, d'un pouvoir de coordination anormal, la plupart des argentiammines étant formées de 2 molécules de base pour 1 atome d'argent.

1° Le platochlorure de potassium réagit sur le carbonate de guanidinium en solution N, en donnant un complexe peu soluble où le chlore est fortement dissimulé (pour le dosage, il faut détruire le complexe par fusion alcaline oxydante $\text{HOK} + \text{O}_2\text{Na}$, au creuset de Ni), se décomposant à 200 avant fusion.

Résultats analytiques : formule brute $(\text{Pt CN}_2\text{H}_5\text{ClO})^+$.

	Pt	Calculé	63,62	Trouvé.	63,4
N	—	—	13,70	—	13,52
Cl	—	—	11,58	—	11,5
C	—	—	3,91	—	3,84
H	—	—	1,95	—	1,87

Il s'agit d'un hydroxyde de monochloroplatoguanidine $(\text{Pt}(\text{CN}_2\text{H}_5)\text{Cl})\text{OH}$, extrêmement soluble dans les acides halogénés. Ce complexe basique rentre dans la catégorie des monochloroplatotriammines du type $(\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl})^+$; on remarque qu'une molécule de guanidine a remplacé 3 molécules NH_3 , la guanidine se comporterait ici comme une triamine.

2° La mélamine ou triamide cyanurique réagit identiquement sur le platochlorure de K, formant un complexe soluble seulement dans les hydracides, fondant au-dessus de 250° avec décomposition.

Pt	Trouvé	51,6	Calculé pour $(\text{PtC}_3\text{N}_6\text{H}_6\text{ClO})^*$	52,20
N	—	21,8	—	22,49
Cl	—	9,35	—	9,50
C	—	9,48	—	9,64
H	—	1,95	—	1,87

C'est l'hydroxyde de monochloroplatomélamine.

$(\text{Pt}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)\text{Cl})\text{OH}$ qui est également une monochloroplatotriamine. L'atome de platine doit être coördonné aux trois groupements NH_2 de la mélamine fonctionnant comme une triamine.

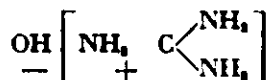
3° Des poids égaux de chlorhydrate de triaminopropane ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CHNH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, 3 ClH) et de platochlorure de potassium sont mis à réagir en présence d'ammoniaque en solution aqueuse bouillante. Au refroidissement, on obtient des cristaux jaunes qu'on recristallise dans l'eau bouillante, F. 280°; légère décomposition. Une partie seulement du chlore est dissimulée.

Pt	Trouvé	54,8	Calculé pour $(\text{PtC}_3\text{N}_6\text{H}_{11}\text{Cl}_2)^*$	54,90
N	—	11,9	—	11,8
Cl	—	19,6	—	20,0
C	—	10,0	—	10,1
H	—	3,2	—	3,09

C'est le chlorure de monochloroplatotriaminopropane $(\text{PtC}_3\text{H}_8(\text{NH}_2)_3\text{Cl})\text{Cl}$, la molécule de triaminopropane équivalent à 3 NH_3 .

Dans les trois complexes envisagés, l'atome de platine divalent échange 3 coordinances avec 3 groupements aminés de la base, et la 4° coordinance avec 1 atome de chlore.

La formule de l'hydrate de guanidinium :



met en évidence les trois groupements caractéristiques d'une triamine.

SÉANCE DU 28 JUIN 1944.

Présidence de M. LICHTENBERGER, président.

Le Président rend hommage à la mémoire de cinq jeunes collègues : MM. BERNARD, DUPUY, FODOR, NETTER et WATEAU, assistants et élèves de l'Institut de Chimie de Lyon, tués à cet Institut lors du bombardement de Lyon, le 26 mai 1944, et exprime à leurs familles les sentiments attristés de la Section.

Sur l'état d'hydratation de l'alumine activée,
par MM. AUMÉRAS et M^{lle} R. BERLIOUX.

Les travaux sur l'état d'hydratation de l'alumine sont nombreux, et mettent en œuvre des méthodes très variées : spectres de rayons X, susceptibilité magnétique, mesure des tensions de vapeurs, déshydratation en températures croissantes, analyse thermique. La plupart des auteurs (BÖHM, FRICKE, WEISER et MILLIGAN, PASCAL, ALLEN, MARTIN) concluent à l'existence d'un trihydrate et à celle d'un monohydrate; néanmoins, certains auteurs (GUICHARD, BLANC), mentionnent aussi un dihydrate, stable jusqu'à 200°-250° C, alors que le trihydrate se dissocierait au-dessous de 100° C.

D'une façon générale, les conditions de préparation des gels d'alumine, jouent un rôle primordial dans l'état de leur hydratation.

Un petit nombre seulement de travaux relatifs à cette question (JOURDAIN, BLANC, WEISER et MILLIGAN), se rapportent à l'alumine activée préparée par le procédé à l'amalgamation, c'est-à-dire par action du couple Hg/Al sur l'eau. Or, un travail récent (I. SOUEID, *Contribution à l'étude des phénomènes d'adsorption par l'alumine activée*, thèse, Lyon, 1944) a mis en évidence des différences marquées dans le pouvoir adsorbant de cette alumine pour le tanin, suivant le volume d'eau employé pour le bain d'immersion du couple. De telles différences pouvant faire présager une constitution différente de la substance adsorbante, nous nous sommes proposés d'étudier l'état d'hydratation de l'alumine activée, en opérant sur des échantillons d'alumine préparés suivant les divers modes d'obtention indiqués par I. SOUEID.

Nous avons utilisé dans ce dessein, la méthode de déshydratation en températures régulièrement croissantes de M. GUICHARD (1925), où la variante de cette méthode proposée par l'un de nous, M. AUMÉRAS, vers la même époque. Ces deux techniques nous ont conduits à des résultats identiques.

L'alumine était préparée en laissant séjourner pendant 48 heures, au sein d'un volume d'eau déterminé, 3 g de lames d'aluminium amalgamées, avec une solution de bichlorure de mercure à 0,5 0/0.

Nous avons ainsi distingué trois cas, correspondant à une constitution différente de l'alumine.

1° Alumines préparées avec un excès d'eau.

Après 48 heures, la masse d'eau n'est pas entièrement épuisée, c'est le cas pour des volumes d'eau du bain d'immersion égaux ou supérieurs à 75 cm³. Nous avons opéré successivement sur des alumines préparées avec des volumes d'eau de 75, 120, 200, 300, 350 cm³.

Toutes les courbes obtenues sont similaires, elles présentent un palier net, se prolongeant jusqu'à 225°-230°. La position de ce palier se situe un peu au-dessus de la composition $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Nous sommes donc conduits à admettre l'existence de cet hydrate, stable jusqu'aux températures précédentes. Ce résultat est en accord avec ceux de GUICHARD et de BLANC qui, en opérant sur d'autres variétés d'alumine, ont observé ce même dihydrate, se dissociant dans la même zone de températures.

Nous avons recherché si l'hydrate une fois détruit était susceptible de se reformer. L'alumine provenant des essais précédents, était calcinée à 500 ou à 800° C, puis reprise par l'eau durant 48 heures, et remise en expérience. La courbe obtenue ne présente plus de palier caractéristique. L'hydrate après calcination n'a donc aucune tendance à se reformer.

2° Alumines préparées sans excès d'eau.

Après 48 heures, la masse d'eau est entièrement épuisée. Nous avons étudié des alumines préparées avec des volumes d'eau de 25, 35, 40, 50 cm³. Toutes les courbes obtenues ont la même allure. Elles présentent un palier, légèrement décalé par l'eau d'adsorption, aux environs de la composition $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ce palier persiste jusqu'à 300° C environ. Nous l'attribuons à l'existence du monohydrate, stable jusqu'à cette température et retenant plus ou moins d'eau d'adsorption suivant sa préparation.

Notons que WEISER et MILLIGAN ont obtenu également un monohydrate par action de l'eau sur l'aluminium amalgamé.

3° Alumines préparées par oxydation à l'air du couple Al/Hg.

Cette variété se développe sous forme de fibres blanches, qui se réduisent en poudre fine. Soumise à l'expérience, elle fournit une courbe typique de désadsorp-

tion. Nous en déduisons qu'il se forme uniquement dans ce cas, de l'alumine anhydre retenant de l'eau adsorbée. BLANC est arrivé à la même conclusion par une méthode différente de la nôtre : l'analyse thermique.

Signalons que les échantillons d'alumine utilisés dans les essais précédents ont été, préalablement à toute expérience, desséchés à la température de 95° C par une dessiccation effectuée à une température inférieure enlevait à nos courbes toute netteté, par suite de la présence d'une quantité trop considérable d'eau adsorbée. Le trihydrate, se dissociant d'après certains auteurs (ALLEN, GUICHARD, BLANC) à une température inférieure à 100° C, pourrait donc passer inaperçu sur nos diagrammes.

En résumé, nous avons mis en évidence, dans le présent travail, trois constatations différentes de l'alumine activée, correspondant vraisemblablement aux différences d'adsorption de cette substance vis-à-vis du tanin, observées par I. SOUÉID. De la comparaison des résultats trouvés par cet auteur, et de nos propres résultats, il apparaît que le pouvoir adsorbant de l'alumine est d'autant plus faible que ce corps est plus riche en eau d'hydratation. Notre étude peut donc être considérée comme un contrôle, et une interprétation des résultats obtenus par l'auteur précédent.

Sur la conductance atomique des éléments chimiques, par M. G. CUAPAS.

La notion de conductance atomique a été introduite par BENEDIKS; elle est donnée par la formule : $A/\mu\rho = G$ (A , masse atomique, μ masse spécifique, ρ résistivité spécifique). Les données rassemblées dans l'ouvrage de VAN ARKEL sur les métaux purs (1), permettent de calculer cette constante pour 54 éléments connus; en dehors de ceux-ci, il y a 17 corps simples qui sont pratiquement isolants, et 17 autres, pour la plupart, des métaux des terres rares, dont les propriétés électriques sont mal connues.

Les valeurs de G calculées à 0° C sont portées sur un graphique dans l'ordre des masses atomiques; elles sont comprises entre 0 et $7 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$.

On trouve que les métaux alcalins, à partir de K, et les métaux du sous-groupe Ib, Cu, Ag, Au, ont des conductances atomiques très élevées. En général, G s'abaisse fortement lorsqu'on passe d'un élément univalent à l'élément divalent suivant. Dans les sous-groupes II b, Vb, VI b et VII b, G reste compris entre des limites assez rapprochées. On remarque aussi, dans chacune des triades : (Fe, Co, Ni) (Ru, Rh, Pd) (Os, Ir, Pt) un maximum relatif assez accusé pour le terme médian. Or, celui-ci peut être trivalent, tandis que les deux autres ont de préférence des valences paires.

Simon (2), a comparé les valeurs d'une autre fonction des constantes des éléments : $\Lambda = V/3\rho$ (V , volume atomique); il l'appelle conductivité électrique atomique (Atomare elektrische Leitvermögen). Il rapporte Λ aux températures correspondantes (3), qui apparaissent dans la théorie des chaleurs spécifiques de DEBYE et EINSTEIN; il lui trouve des valeurs à peu près constantes dans un même groupe de la classification périodique; ce résultat appellerait une explication rationnelle. Mais on peut observer que la conductance atomique G , dont la définition est analogue à celle de la conductivité équivalente ou molaire des électrolytes, caractérise mieux les propriétés électriques des éléments; dans la théorie élémentaire de la conduction de l'électricité, en effet, elle est égale au produit du nombre des électrons mobiles, de leur mobilité et de la constante F (faraday). A l'heure actuelle, il est encore difficile de le calculer pour la température de DEBYE (3). les valeurs données pour celle-ci étant, en général, grossièrement approchées. Toutefois, en utilisant ces valeurs, il ne semble pas que les conclusions obtenues avec G (0° C) soient modifiées d'une manière importante; F (3) varie alors dans un plus grand intervalle, et prend des valeurs énormes pour les éléments les plus conducteurs, tandis qu'il conserve des valeurs moyennes pour les éléments de transition.

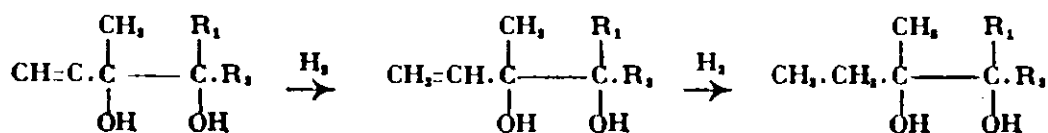
Propriétés des glycols α -biterliaires acétyléniques vrais.

MM. J. COLONGE et G. BERNARD, ont examiné l'action de certains réactifs sur les glycols acétyléniques qu'ils ont antérieurement préparés (*Bull. Soc. Chim.*, 1943, 10, 232). Voici leurs principales observations :

1° *Action du nitrate d'argent.* — La présence des deux hydroxyles communique aux dérivés argentiques une certaine solubilité; c'est pourquoi la solution alcoolique de ce sel ne donne aucun précipité; par contre, la solution aqueuse ammoniacale fournit, soit des précipités blancs cailloteux, soit des précipités dispersés dans un excès de glycol, en donnant une huile blanchâtre.

(1) VAN ARKEL, *Reine Metalle*, Ed. Springer, Berlin, 1939. — (2) SIMON, *Z. Physik. Chem.*, 1924, 109, 136.

2° *Hydrogénation catalytique.* — Le nickel Raney permet soit la semihydrogénation qui conduit aux glycols α -bitertiaires éthyléniques, soit l'hydrogénation totale en glycols α -bitertiaires saturés :



Diméthyl-3,4-hexène-1 diol-3,4 : $E_{11} = 92^\circ\text{-}94^\circ$; $d_4^{13} = 0,971$; $n_D^{13} = 1,4652$.

Méthyl-3 éthyl-4 hexène-1 diol-3,4 : $E_{11} = 96^\circ\text{-}98^\circ$; $d_4^{14} = 0,964$; $n_D^{14} = 1,4678$

Méthyl-3 propyl-4 heptène-1 diol-3,4 : $E_{11} = 127^\circ\text{-}129^\circ$; $d_4^{14} = 0,942$; $n_D^{14} = 1,4671$.

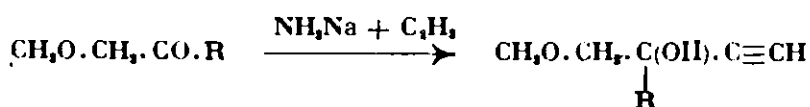
On a donc une méthode commode d'obtention de glycols éthyléniques d'un nouveau type.

3° *Hydratation catalytique.* — Dans le but d'obtenir les glycols α -bitertiaires cétoniques, de nombreux essais, sans succès, ont été faits pour hydrater la triple liaison; il y a réduction des solutions mercuriques, et le glycol acétylénique s'oxyde en produits dicétoniques.

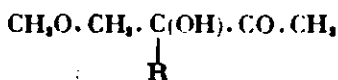
Sur les monoéthers-oxydes des glycols α -primaires-tertiaires acétyléniques.

MM. J. COLONGE et G. BERNARD ont indiqué précédemment (*Bull. Soc. Chim.*, 1943, 10, 232), un procédé de préparation des glycols α -bitertiaires acétyléniques vrais; jusqu'ici il n'a pas été possible d'hydrater ces composés en glycols cétoniques par les solutions mercuriques; il y a réduction à l'état de mercure, le glycol s'oxydant en divers composés dont des α -dicétones.

Ne pouvant bloquer une ou les deux fonctions alcool de ces glycols, sous forme d'éther-oxyde afin de supprimer les propriétés réductrices, les auteurs ont utilisé les éthers-oxydes des glycols α -primaires-tertiaires, qu'ils ont obtenus à partir des cétones éthers-oxydes par sodation suivie de l'action de l'acétylène :



Ces nouveaux composés sont régulièrement transformés en éthers-oxydes de glycols cétoniques, par action du réactif de Denigès :



Traités par l'acide bromhydrique anhydre, à froid, ces éthers-oxydes paraissent se scinder en glycols cétoniques.

Méthoxy-4 éthyl-3 butyne-1 $\text{CH} \equiv \text{C} \cdot \text{C}(\text{C}^1\text{H}^3)(\text{OH}) \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{OCH}^3$; liquide $E_{11} = 70^\circ\text{-}71^\circ$; $d_4^{15} = 0,960$; $n_D^{15} = 1,4455$; très soluble dans l'eau.

Méthoxy-4 éthyl-3 butène-1 $\text{CH}^2 = \text{CH} \cdot \text{C}(\text{C}^1\text{H}^3)(\text{OH}) \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{OCH}^3$; liquide obtenu par semihydrogénation du corps précédent; $E_{11} = 154^\circ$; $d_4^{15} = 0,912$; $n_D^{15} = 1,4320$.

Méthoxy-4 éthyl-3 butanol-3 one-2, $\text{CH}^3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{C}^1\text{H}^3)(\text{OH}) \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{OCH}^3$; liquide très soluble dans l'eau; $E_{11} = 72^\circ$; $d_4^{17} = 1,008$; $n_D^{17} = 1,4324$; semicarbazone F. 143° .

Méthoxy-1 éthyl-2 butane-diol-2,3, $\text{CH}^3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C}(\text{C}^1\text{H}^3)(\text{OH}) \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{OCH}^3$; liquide sirupeux, très soluble dans l'eau; $E_{11} = 96^\circ$; $d_4^{17} = 1,021$; $n_D^{17} = 1,4480$.

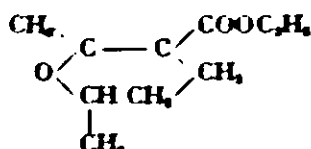
Sur les sulfates de diols (IV).

MM. J. LICHTENBERGER et R. KIRCHER exposent ce qui suit :

L'étude des propriétés du sulfate neutre cyclique du butane-diol-1,3 commencée antérieurement (R. LICHTENBERGER, Thèse Lyon, 1943; J. LICHTENBERGER et R. KIRCHER, communication faite à la Section de Lyon, séance du 26 juin 1943), a été poursuivie par l'examen des réactions de cet ester, avec l'acétylacétate d'éthyle, et avec les alcools et les phénols.

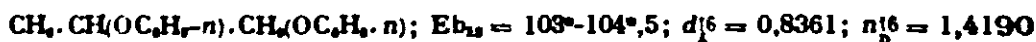
Le dérivé sodé de l'ester acétylacétique, réagit avec le sulfate du butane-diol-1,3,

en donnant l'ester éthylique de l'acide-2.6 diméthyl-5.6 dihydropyran-carbonique-3 :



déjà obtenu par PERKIN à partir du dibromo-1.3 butane.

L'alkoolyse du sulfate par un alcool à point d'ébullition suffisamment élevé pour en assurer la décomposition, par exemple le butanol, conduit à un mélange de mono- et de diétheroxyde du butane-diol-1.3, dont le dernier a seul été isolé à l'état de pureté :



Réfraction moléculaire Observée 60,87 Calculée 60,90.

La réaction du sulfate neutre avec les alcoolates alcalins donne naissance, comme l'a montré R. LICHTENBERGER, aux éthers oxydes de crotyle et d'alloyle. La réaction qui a été faite au sein du toluène, donne l'éther-oxyde avec des rendements de 40 0/0. Deux nouveaux termes de cette série ont ainsi été préparés :

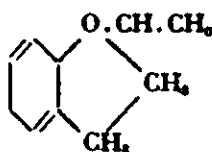
L'oxyde de butyle et de crotyle : $\text{Eb} = 141^\circ\text{-}145^\circ$; $n_D^{17} = 1,4214$; $d_4^{17} = 0,7980$.

Réfraction moléculaire Observée 40,75 Calculée 40,32.

et l'oxyde de crotyle et de cyclohexyle : $\text{Eb}_{10} = 75^\circ\text{-}79^\circ$; $n_D^{20} = 1,4540$; $d_4^{20} = 0,8927$.

Réfraction moléculaire Observée 46,71 Calculée 47,35.

Avec les phénols, la réaction ne se déroule pas dans le même sens; le noyau aromatique participe lui-même à la réaction, et l'on obtient un produit bouillant à $103^\circ\text{-}105^\circ$ sous 15 mm. La formule brute de ce produit $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}$, ses propriétés chimiques et ses constantes physiques, donnent à penser qu'il s'agit très probablement de méthyl-2 chromane



dans lequel on retrouve le même cycle pyranique que dans l'ester précité, obtenu à partir de l'acétylacétate d'éthyle.

Sur le phénate, par contre, la réaction d'alkoylation habituelle du phénol, se déroule normalement, et l'on obtient le diphenyléther du butane-diol 1.3 :



Réfraction moléculaire Observée 72,81 Calculée 12,17.

Sur la chlorométhylation des polyols.

MM. J. LICHTENBERGER et L. MARTIN, ont préparé un certain nombre de dérivés chlorométhylés de diols aliphatiques jusqu'ici peu ou point décrits. La préparation de ces dérivés et la description de certaines de leurs propriétés ont fait l'objet d'un pli cacheté n° 890 du 11 février 1944, qui a été ouvert à Paris, à la séance du 12 mai 1944. Le texte de ce pli paraîtra prochainement au *Bulletin*. Les auteurs donnent connaissance de ce texte ayant trait aux dérivés chlorométhylés du glycol., diéthylène-glycol, butanediols-2.3 et 1.3, diméthyl-2.2 propane diol-1.3, hexanediol-1.6, et les complètent par l'indication des travaux poursuivis depuis lors. Ces travaux concernent la chlorométhylation de la glycérine, de la triéthanolamine et du thiodiglycol, et l'action sur les fibres textiles des sels de pyridinium des dérivés chlorométhylés des diols précités.

La chlorométhylation de la glycérine, a conduit à deux composés distincts :

1° Tout d'abord le dérivé tri-chlorométhylé $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{Cl}_3$, liquide huileux et dense facilement hydrolysable en présence d'eau ($\text{Eb}_{10} = 155^\circ$; $d_4^{13} = 1,3575$; $n_D^{17} = 1,4815$).

R. M. Trouvée 49,5 Calculée 49,4.

Analyse Trouvée Cl 44,7 CH_2O 36,5
Calculé pour $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{Cl}_3$ Cl 44,84 CH_2O 37,7

A ce composé correspond un sel de pyridinium qui donne avec le chlorure d'or, une combinaison d'addition mal cristallisée :

Analyse Trouvé Au 42,6 Calculé pour $C_6H_{11}O_4Cl_3$, 3 C_5H_5N , 3 $AuCl_3$ 42,6

2° D'autre part, un composé plus volatil auquel les analyses permettent de donner la structure d'un formal cyclique chlorométhylé de la glycérine $C_6H_9O_4Cl$. Le même dérivé a été obtenu par chlorométhylation du mélange des deux méthylènes glycériques isomères obtenues par action du paraformaldéhyde sur la glycérine. $E_b = 92-97^\circ$; $d_4^{20} = 1,2746$; $n_D^{20} = 1,4583$.

R. M. Trouvé 32,6 Calculé 32,78.

Analyse Trouvé Cl 24,0 CH_2O total 39,7

CH_2O du groupe chlorométhylé 20,3 Calculé pour $C_6H_9O_4Cl$; Cl 23,27

CH_2O total 39,34 CH_2O du groupe chlorométhylé 19,67

La triéthanolamine paraît se chlorométhylé normalement, mais le dérivé chlorométhylé qui se trouve sous forme salifiée, n'a pas été isolé en lui-même, et a été immédiatement transformé en son sel de pyridinium. Des essais sur fibre indiqués plus loin, permettent cependant de conclure à sa formation.

Le thiodyglycol par contre, n'a pas conduit jusqu'ici au dérivé chlorométhylé attendu.

L'étude de l'action ennoblissante des sels de pyridinium des dérivés chlorométhylés des diols sur les fibres textiles, a permis de vérifier et d'étendre les constatations de HARMS (*Beih. Z. Ver. Chem. B. Chem. Techn.*, 1943, 47, 70).

Les fibres imprégnées dans une solution à 10 0/0 de ces sels, essorées légèrement, séchées à 40° , puis chauffées 15 minutes à 130° , présentent une diminution de gonflement de 30 à 50 0/0, une augmentation de la résistance dynamométrique à l'état mouillé de 20 à 45 0/0, leur élasticité n'étant pas modifiée par ce traitement.

Exemple :

	Gonflement	Résistance	Allongement
Fibre non traitée .	93	99	17,1
Fibre traitée.....	52,5	144	17,3

Une étude comparative des dérivés chlorométhylés a montré que l'éloignement des groupes actifs paraît avoir une certaine influence sur les propriétés ennoblissantes de leur sel de pyridinium. C'est ainsi que le dérivé du butane-diol-1.3 et de l'hexane-diol-1.6 donnent des résultats comparables, celui du glycol donnant les résultats les moins satisfaisants. On peut toutefois relever que le dérivé correspondant au diéthylène-glycol ne donne pas de résultats plus satisfaisants que celui correspondant au glycol, alors que l'éloignement des groupes actifs est du même ordre que pour l'hexane-diol-1.6.

L'action sur la fibre, du sel de pyridinium du produit de chlorométhylation de la triéthanolamine, apporte à celle-ci une nette affinité pour les colorants acides, ce qui donne bien à penser à une fixation d'azote.

Société Chimique de France. — Section de Montpellier.

SÉANCE DU 15 MARS 1944.

Préparation de molybdates d'ammonium par voie humide en milieu de pH variable, par H. GUITER.

Le mémoire paraîtra au *Bulletin*.

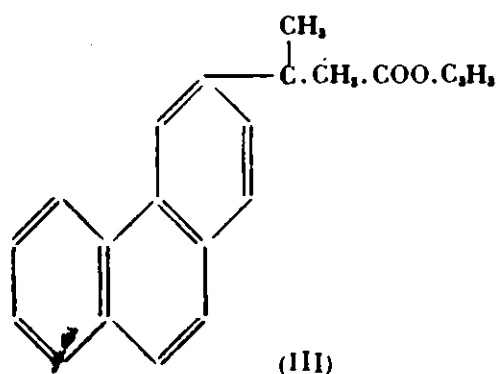
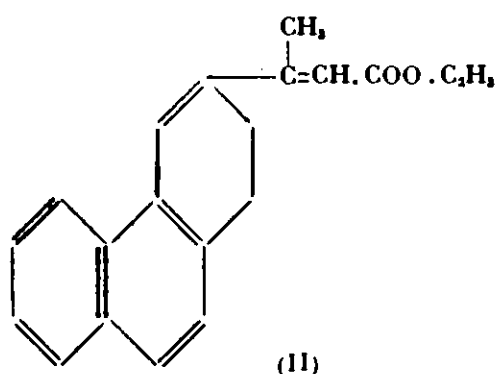
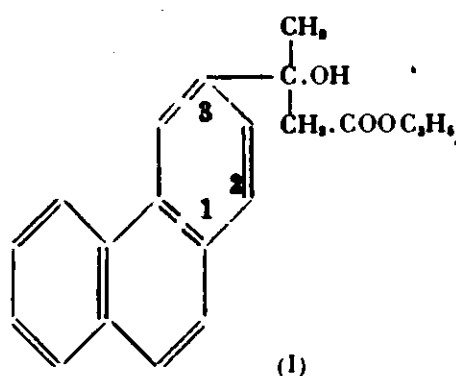
Méthode d'analyse volumétrique des sels complexes, par E. CARRIÈRE et H. GUITER.

Le mémoire paraîtra au *Bulletin*.

*Sur l'obtention du β -(3-phénanthryl)-butyrate d'éthyle,
par M^{lle} Germaine CAUQUIL et M. BARRERA.*

Le 3-acétyl-phénanthrène, préparé d'après le procédé indiqué par Mosettig et van de Kamp, réagit avec le benzoate d'éthyle en présence du couple sec de Gladstone et Tribe (Zn cuivré), pour donner l'ester éthylique de l'acide β -oxy- β -(3-phénanthryl) butyrique (I).

Cet ester-alcool tertiaire a été deshydraté par l'acide formique dans les conditions habituelles. Le β -(3-phénanthryl) crotonate d'éthyle (II), ainsi obtenu, bout à 205°-210° sous 2 mm de mercure, en donnant un liquide jaunâtre, très visqueux; à dissolution dans l'alcool absolu laisse déposer par évaporation une poudre micro-cristalline F. 78°. L'hydrogénation catalytique en présence de noir de platine, donne le β -(3-phénanthryl) butyrate d'éthyle (III), isomère du composé obtenu par BERGMANN et HILLEMANN (*Ber. Chem. Ges.*, 1933, **66**, 1302), en position (2). L'étude de la cyclisation de ce composé est en cours.

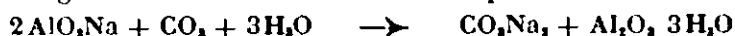


*Transformation de l'aluminat de sodium à l'air,
par Émile CARRIÈRE et Albert RAYNAUD.*

L'aluminat de sodium industriel AlO_2Na pulvérulent, abandonné à l'air pendant un an, dans une boîte en carton non hermétique, s'est transformé en une masse compacte et dure. La composition de cette masse, d'après l'analyse est la suivante :

Al_2O_3 , 3 H_2O	47,5	Carbonate de sodium	40,5
Silicate de sodium	2,6	Eau	9,4

L'acide aluminique est un acide faible et insoluble, dont le produit de solubilité à 20° est $6,5 \times 10^{-12}$. La constante de l'hydrolyse de l'aluminat de sodium à 20° est $1,5 \times 10^{-12}$ (1). Sous l'influence de l'humidité de l'air l'aluminat, subit l'hydrolyse et la soude engendrée se carbonate selon l'équation :



C'est la production de l'alumine cristallisée qui provoque la prise de la masse en un bloc très dur.

Le 0/0 de carbonate de sodium correspondant à l'alumine étant de 32,3 0/0, le carbonate de sodium en excès est par suite de 8,2 0/0. Cet excès de carbonate de sodium prouve que la soude elle-même devait être en léger excès, par rapport au radical aluminique. Étant donnée, l'altération facile de l'aluminat de sodium sous l'action de la vapeur d'eau et de l'anhydride carbonique, l'aluminat de sodium utilisé pour la production du gel d'alumine par réaction sur le sulfate d'aluminium, doit être conservé dans un récipient très étanche.

(1) CARRIÈRE et FAURE, *Bull. Soc. Chim.*, 1943, **10**, 426 et 427.

Action des bouillies anticryptogamiques,
par Émile CARRIÈRE et Albert RAYNAUD.

Dans une précédente communication (1) nous avons rappelé que l'action anticryptogamique attribuée par Millardet et Gayon, à la dissolution de l'hydroxyde de cuivre par les eaux météoriques ne pouvait être admise. En désaccord avec leur théorie, Millardet et Gayon (2) ont reconnu que le cuivre est transporté dans les différentes parties de la vigne.

À l'exemple de Millardet et Gayon, nous avons recherché le cuivre et l'aluminium dans les cendres de sarments et de feuilles de vignes, dont une moitié des vignes avait été traitée à la bouillie à l'hydroxyde cuivreux et dont l'autre moitié avait été traitée au gel d'hydroxyde d'aluminium. Les sarments ont été lavés, préalablement à l'analyse avec une solution d'acide chlorhydrique à 3 g, 2 par litre pendant un quart d'heure, puis rincés à l'eau courante durant une demi-heure. Ainsi les quantités d'alumine ou d'oxyde de cuivre reconnues, ne peuvent être attribués à des dépôts se trouvant à l'extérieur des sarments.

L'analyse comparée des cendres des feuilles et des sarments fait apparaître que la silice est plus abondante dans les feuilles (16 0/0) que dans les sarments (1 0/0); il en est de même de la chaux 52 0/0 contre 38 0/0 et de la magnésie (11,7 0/0) contre (6,7 0/0). La teneur des produits solubles dans les cendres des feuilles n'est que 7,7 0/0; alors qu'il est de 32,4 0/0 pour les cendres de sarments.

La teneur en oxyde de cuivre des cendres des feuilles de vignes traitées à la bouillie cuivreuse est de 0,24 0/0 et celle des cendres de sarments est de 0,03 0/0. La teneur en alumine des cendres des feuilles de vignes traitées à la bouillie au gel d'alumine dépasse la teneur en alumine des cendres des feuilles de vignes traitées à la bouillie cuivreuse de 0,58 0/0. La teneur en alumine des cendres de sarments de vignes traitées au gel d'alumine, dépasse la teneur en alumine des cendres de sarments de vignes traitées à la bouillie cuivreuse de 0,23 0/0.

Le poids de l'hydroxyde, cuivreux fixé par les feuilles ne représente que 0,6 0/0 de l'hydroxyde cuivreux se trouvant dans la bouillie. Le poids d'alumine fixé par les feuilles correspond à 7,5 0/0 de l'alumine utilisée dans la bouillie. Ces résultats s'accordent avec les salifications comparées des hydroxydes cuivreux et aluminique dont il avait été fait mention dans notre précédente note (1). La mobilisation dans les feuilles de l'alumine est environ quarante fois plus active pour l'alumine que pour l'hydroxyde cuivreux compte tenu de leur électrovalence.

Dans une thèse présentée devant la Faculté de Pharmacie de Montpellier en 1939 et intitulée : *Contribution à l'étude de l'aluminium chez les végétaux*, M^{lle} TREILLES, se demande (p. 68) si l'aluminium ne serait pas un cofermant, au même titre que le magnésium pour la saccharase et le manganèse pour la laccase. Elle pense que l'aluminium pourrait être lié à une vitamine de croissance. En accord avec cette conception, il a été observé par divers expérimentateurs que la bouillie au gel d'alumine favorise la végétation de la vigne et lui permet de résister aux invasions du mildiou.

(1) CARRIÈRE et RAYNAUD, *Bull. Soc. Chim.*, 1943, 10, 427 et 428. — (2) MILLARDET et GAYON, *C. R.*, 1885, 101, 985.

Obtention d'hydroxyde cuivreux solide émulsionnable,
par Émile CARRIÈRE et Albert RAYNAUD.

L'hydroxyde cuivreux que l'on prépare très facilement par électrolyse d'une solution de chlorure de sodium avec électrodes en cuivre (1) peut être obtenu à l'état solide, sous forme d'une poudre émulsionnable par l'eau. Il suffit que la dessiccation ait lieu par l'air chaud, à basse température, n'excédant pas 90°. Le produit sec est broyé. Le produit s'émulsionne aussi facilement qu'il n'ait pas été préalablement débarrassé du chlorure de sodium qui l'imprègne, ou bien qu'il ait été additionné d'un mouillant ou en troisième lieu qu'il ait été bien lavé avant dessiccation. L'obtention d'hydroxyde cuivreux solide émulsionnable est intéressante pour la production de bouillies anticryptogamiques cuivreuses et aluminiques sur lesquelles nous avons déjà appelé l'attention (2). De telles bouillies renfermant 300 g d'hydroxyde cuivreux par hectolitre, 1.000 g de sulfate d'aluminium et 700 g de carbonate de sodium permettent une économie de cuivre de 80 0/0 environ en étant aussi efficaces que la bouillie bordelaise à 2 0/0 de sulfate de cuivre. Ces bouillies cuivreuses et aluminiques présentent par surcroît l'avantage de coûter beaucoup moins cher.

(1) CARRIÈRE et RAYNAUD, *Bull. Soc. Chim.*, 1943, 10, 427 et 428. — (2) CARRIÈRE et RAYNAUD, Communication à la Société Chimique de France du 11 décembre 1943.

Deshalogénations maloniques de quelques dibromures alicycliques,
par M. MOUSSERON et F. WINTERNITZ.

Action du méthylmalonate d'éthyle sodé sur le dibromo-1.2 cyclohexane. — Se fait dans les mêmes conditions que celle du malonate d'éthyle sodé (1) et (2), en donnant naissance à l'ester (cyclohexen-2)yl-méthylmalonate d'éthyle qui par saponification conduit à l'acide (cyclohexen-2)yl-méthylmalonique F. 137°, puis par décarboxylation par chauffage sous pression réduite à l'acide (cyclohexen-2)yl iso-propionique $E_b_{11} = 142^{\circ}\text{--}143^{\circ}$, $d_4^{18} = 1,0394$, $n_D^{18} = 1,4806$, amide (C⁶H⁹) F. 112°-113°.

Action du malonate d'éthyle sodé sur le dibromo-1.4-cyclohexène-2. — Le dérivé dibromé est préparé selon les indications de CROSSLEY (3) par bromuration du cyclohexadiène-1.3. Ce dibromure (F. = 108°), traité par le malonate d'éthyle sodé fixe un seul radical malonique et après saponification du produit de la réaction on obtient avec de bons rendements l'acide cyclohexadiène-2.4-malonique (sirupeux), qui par décarboxylation fournit l'acide cyclohexadiène-2.4-acétique dont l'amide recristallisée dans l'éther de pétrole est fusible à 170°-172°.

Action des magnésium-malonates d'alcoyles sur différents dibromures alicycliques. — LUND (4) signala le premier que le complexe magnésien obtenu par dissolution de ce métal dans un mélange d'alcool éthylique et de malonate d'éthyle était susceptible de réagir sur des dérivés halogénés d'une façon comparable au dérivé sodé de l'ester malonique.

En donnant au radical alcoyle différentes valeurs, nous avons constaté que par action sur le dibromo-1.2-cyclohexane, de l'alcool méthylique jusqu'à l'alcool propylique inclus, la réaction conduit surtout à des alcoxy-1-cyclohexènes-2 à côté de faibles quantités de produits acides qui sont de l'acide (cyclohexen-2)yl-malonique F. = 165° (5) provenant de la saponification de l'ester correspondant primitivement obtenu.

Par contre, si le radical alcoyle est de l'alcool butylique, amylique ou du cyclohexanol, on assiste à la régénération des alcools avec production de très faibles quantités de l'acide précédent.

La réactivité du magnésium malonate d'éthyle vis-à-vis des dérivés dihalogénés est inférieure à celle du dérivé sodé, comme l'indiquent les quantités de brome arrachées pour le dibromo-2.3-dihydro-1.4-naphtalène et le dibromocholestérol (6), son action par contre est identique puisqu'ici également on assiste à la régénération du naphtalène et du cholestérol.

L'introduction du magnésium à la place du sodium est également possible pour l'acétyl-acétone, dont le dérivé sodé ne réagit que très difficilement avec le dibromo-1.2-cyclohexane; sous forme d'alcoolate de magnésium les quantités de brome arrachées (15 0/0) sont comparables à celles données par l'alcoolate magnésien du malonate d'éthyle (17 0/0). L'acétylacétone réagit également sous cette forme sur le dibromo-2.3-dihydro-1.4-naphtalène arrachant 15 0/0 de brome.

Réactions d'oxydo-réduction par les alcoolates magnésiens du malonate d'éthyle. — L'isopropyl-magnésium-malonate d'éthyle a une action sur les cétones comparable à l'isopropylate d'aluminium de MEERWEIN (7). Il en est de même quant à la réaction de TISCHTENKO. Notons, toutefois, que surtout la dernière réaction se fait avec des rendements très faibles. La réduction de la cyclohexanone est de 37 0/0 et celle

de la chloro-1-cyclohexanone-2 de 15 0/0. Pour cette dernière, on constate en outre que 76 0/0 du chlore sont arrachés.

(1) EIJMANN, *Chem. Weekbl.*, t. 8, p. 699-712; *Chem. Centr.*, 1909, 2, 2146. — (2) M. MOUSSERON, R. GRANGER et F. WINTERNITZ, *Bull. Soc. Chim.*, 1943 (5), 10, 430. — (3) A. W. CROSSLEY, *J. Chem. Soc.*, 1904, 85, 1408. — (4) H. LUND, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1934, 67, 935. (5) EIJMANN, *loc. cit.* — (6) M. MOUSSERON et F. WINTERNITZ, *Bull. Soc. Chim. Section Montpellier*, Commun. décembre 1943. — (7) H. MEERWEIN et SCHMIDT, *Annalen*, 1925, 444, 221.

Action du malonate d'éthyle sur quelques époxydes alicycliques,
par M. MOUSSERON et F. WINTERNITZ.

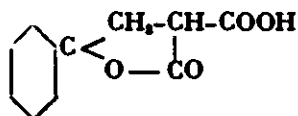
L'action des esters (malonate d'éthyle, acétylacétate d'éthyle) sur les époxydes cyclaniques n'a été étudiée jusqu'ici que pour les époxydes bi-secondaires (1) et (2).

Si dans le cas de l'époxy-cyclohexane cette réaction ne peut engendrer que des isomères dans l'espace, pour les homologues de celui-ci, chaque époxycyclohexane substitué peut fournir deux dérivés du cyclohexanol, la fonction alcool pouvant se trouver sur deux carbones différents.

Action du malonate d'éthyle sodé sur le méthyl-1-époxy-1.2-cyclohexane. — La réaction est exécutée selon les indications de KÄTZ et HOFFMANN (2) : 15 g d'époxyde

sont chauffés deux heures à feu nu avec 21 g de malonate d'éthyle sodés par 2,2 g de sodium en milieu alcoolique absolu. La masse refroidie est reprise par l'acide sulfurique dilué et extraite à l'éther. Le résidu après rectification fournit avec un rendement de 30 0/0 la lactone de l'ester méthyl-1-cyclohexan-ol-2-malonate d'éthyle-1 : $E_b = 185^\circ$, $d_{20}^{25} = 1,101$, $n_D^{25} = 1,46564$, en supposant que la rupture du pont époxydique a eu lieu du côté du carbone le plus substitué, comme c'est le cas pour l'hydrogène catalytique (2), de l'éthérate de bromure de magnésium (3) ou de l'alcoolate de sodium (2). Cette lactone par action de l'ammoniaque en milieu alcoolique donne naissance à froid à une di-amide $F. = 240^\circ-242^\circ$.

Action du malonate d'éthyle sodé sur l'époxyde du méthénecyclohexane. — Cet oxyde traité dans les mêmes conditions que le précédent, conduit après saponification du produit de la réaction correspondant à la lactone, à un acide $F. = 136^\circ$ ($CS_2 + CHCl_3$) répondant vraisemblablement à la formule suivante :



Cet acide lactone décarboxylé dans le vide fournit une fraction passant à 153° sous 15 mm dont l'ester éthylique présente les constantes suivantes : $E_b = 230^\circ$, $d_{20}^{25} = 1,117$, $n_D^{25} = 1,4725$. L'identification de ce produit est poursuivie.

Action du malonate d'éthyle sodé sur l'ester cyclohexylglycidique. — Des expériences faites sur les esters diméthyl et phényl-éthyl-glycidiques, Tschelintzeff en Osetrowa (4) concluent à une rupture du côté du carbone le moins substitué. En ce qui concerne l'ester cyclohexylglycidique préparé selon Darzens (5), nous avons soumis le produit brut de la réaction à la saponification par la soude. Ce traitement nous a permis d'isoler un monoacide, dont l'ester éthylique absorbe le brome decolore le permanganate à froid et que nous avons supposé comme étant l'ester de l'acide cyclohexène-1-propionique normal ou isopropionique. Mais cet acide hydrogéné en présence de platine conduit à un acide saturé dont l'amide $F. = 159^\circ-160^\circ$ est différente de celle de l'acide cyclohexylpropionique $F. = 120^\circ-122^\circ$ (6) et également de celle de l'acide cyclohexylisopropionique $F. = 136^\circ-138^\circ$.

Action du magnésium-malonate d'éthyle sur quelques époxydes cyclohexaniques. — Ce magnésien obtenu par dissolution du métal dans un mélange de malonate d'éthyle et d'alcool absolu selon les indications de Lund (7), possède les mêmes propriétés que le malonate d'éthyle sodé. En effet, par action sur l'époxyccyclohexane et sur le méthyl-1-époxy-3.4-cyclohexane on obtient les lactones correspondantes dont les diamètres respectivement $F. = 227^\circ$ et $F. = 225^\circ-226^\circ$ sont identiques à celles obtenues par l'ester malonique sodé (1) et (2). Il en est de même pour l'hydrazide $F. 185^\circ$ obtenue par action de l'hydrate d'hydrazine sur la lactone cyclohexanol-carbéthoxyacétique correspondante à l'époxyccyclohexane.

(1) COFFEY, *Bec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1923, **42**, 387-436; *Bull. Soc. Chim.*, 1924, **26**, 619. — (2) A. KOETZ et W. HOFFMANN, *J. für prakt. Ch.*, 1925, **110**, 101; S. NAMETKIN et JARZEFF, *Ber. dtsch. Ges.*, 1923, **56**, 1803. — (3) M. TIFFENEAU et Mile TCHOUBAR, *C. R. Ac. Sc.*, 1938, **207**, 918. — (4) G. V. TSHELINTZEFF et E. D. OSETROWA, *J. gen. chem.*, U. S. S. R., 1937, **7**, 2373; *Chem. Abstr.*, 1938, **22**, 2099. — (5) G. DARZENS, *C. R. Acad. Sc.*, 1906, **142**, 714. — (6) N. D. ZELINSKY, *Ber. dtsch. Ges.*, 1908, **61**, 2676. — (7) H. LUND, *Ber. dtsch. Ges.*, 1934, **67**, 935.

Action de divers réactifs sur les méthyl-halogénométhylbenzène-magnésium, par M. MOUSSERON et NGUYEN PHUOC DU.

Ce travail est la suite de notre étude sur la transposition avec les dérivés halogénométhylmagnésiens (*Comm. Soc. Chim.*, Montpellier, décembre 1943). Nous étendons ces recherches à l'action de l'anhydride carbonique, de l'anhydride sulfureux, de l'époxyéthane et de l'étheroxyde de chlorométhyl-méthyle.

Le bromo-1,1-diméthyl-1.3-benzène-magnésium réagit sur l'anhydride carbonique pour donner l'acide diméthyl-2.6-benzolique $F. = 115^\circ-116^\circ$ et non l'acide méthyl-3-phénylacétique. Le bromo-1,1-diméthyl-1.2-benzénemagnésium conduit à l'acide méthyl-2-phénylacétique $F. = 88^\circ$. Le bromo-1,1-diméthyl-1.4-benzène-magnésium donne 95 0/0 d'acide méthyl-4-phénylacétique $F. = 91^\circ$ et 5 0/0 d'acide diméthyl-2.5-benzolique $F. = 132^\circ$. A l'égard de l'anhydride carbonique le bromo-1,1-diméthyl-1.3-benzénemagnésium réagit anormalement comme le chlorure de cinnammyl-magnésium (H. GILMAN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1931, **53**, 3541).

Le bromo-1,1-diméthyl-1.3-benzénemagnésium avec l'époxyéthane conduit à l'alcool méthyl-3-benzène-propylol-1, dont l'oxydation permanganique en milieu alcool donne l'acide isophtalique $F. = 345^\circ$. Le bromo-1,1-diméthyl-1.2-benzénemagnésium donne un mélange d'alcools diméthyl-2.3-benzène-éthylol-1, (90 0/0)

et diméthyl-3.4-benzène-éthylol-1, (10 0/0) dont l'oxydation conduit aux acides benzène tricarbonique-1.2.3 F. = 190° et benzène-tricarbonique-1.3.4 F. = 218°. Le bromo-1, diméthyl-1.4-benzène-magnésium réagit dans le même sens et donne également une réaction mixte avec transposition en ortho pour 90 0/0 et en para pour 10 0/0. Ces derniers dérivés magnésiens fournissent des résultats analogues à ceux du chlorure de benzylmagnésium (H. GILMAN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 352).

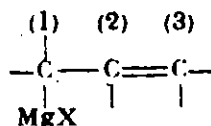
Le bromo-1, diméthyl-1.2-benzène-magnésium réagit sur l'oxyde de chlorométhyl-méthyle pour donner un mélange d'éther-oxyde dont l'oxydation permanganique conduit principalement à l'acide phtalique F. = 230° et à une petite quantité d'acide benzénetricarbonique-1.2.3 F. = 190°. Le bromo-1, diméthyl-1.4 benzène magnésium fournit également un mélange d'éther-oxydes par une réaction mixte (normale pour 90 0/0 et avec transposition en ortho pour 10 0/0). Le bromo-1, diméthyl-1.3-benzénemagnésium donne une réaction nettement normale, dont l'éther oxyde conduit à l'acide isophtalique par oxydation. GILMAN dans les mêmes conditions a obtenu une réaction mixte (*loc. cit.*) avec le chlorure de benzylmagnésium.

Le chlorure de benzylmagnésium réagit sur l'anhydride sulfureux pour donner un sulfinat. Ce dernier traité par le permanganate puis par le carbonate de potassium est transformé en sulfonate de potassium. Par fusion avec la potasse, ce sulfonate conduisant à un alcool et non à un phénol, prouve que le groupe SO₂H est fixé sur la chaîne et non sur le noyau. Le bromo-1, diméthyl-1.2-benzène magnésium et le bromo-1, diméthyl-1.4-benzène magnésium réagissent dans le même sens avec l'anhydride sulfureux. Par contre le bromo-1, diméthyl-1.3 magnésien par le même processus fournit un phénol. Le groupe SO₂H dans ce dernier cas se fixe sur le noyau par une réaction anormale. On peut comparer le comportement de l'anhydride sulfureux avec celui de l'anhydride carbonique.

Pour étudier l'influence d'un groupe méthyle fixé au même atome de carbone que le groupe MgX, nous avons fait réagir le trioxyméthylène sur le (chloro-1, éthyl)-1-benzène magnésium. Il se forme l'alcool méthyl-1, benzène-éthylol-1, dont l'oxydation conduit à l'acide benzoïque F. = 119°. L'existence d'un groupe méthyle a donc empêché la transposition qui a eu lieu avec le chlorure de benzyle (TIFFENEAU et DELANGE, *C. R.*, 1903, **137**, 573).

De cette étude et des résultats obtenus antérieurement nous pouvons relever quelques caractères particuliers à cette réaction.

1° Tous ces dérivés magnésiens possèdent un groupe tricentrique ayant trois atomes de carbone et une double liaison en 2.3 par rapport au groupe MgX. Cette dernière peut être sur une chaîne ouverte ou sur un noyau aromatique.



2° Pour un magnésien donné, la nature de la réaction dépend de celle des réactifs. Inversement un réactif peut donner une réaction normale ou anormale suivant la structure du magnésien.

3° Les transpositions ont presque toujours lieu (dans le cas de la présence du noyau aromatique) en ortho et quelquefois en para mais jamais en méta. On obtient quelquefois des réactions mixtes où les proportions des mélanges dépendent des conditions de l'expérience (température, vitesse d'addition des réactifs).

Un certain nombre d'auteurs ont essayé d'interpréter le mécanisme de cette réaction (GILMAN et KIRBY, *J. Am. chem. Soc.*, 1932, **54**, 345; BANUS SCHMIDLIN, *Ber.*, 1912, **45**, 3193; TIFFENEAU et DELANGE, *C. R.*, 1903, **137**, 573; J. R. JOHNSON, *J. Am. ch. Soc.*, 1933, **55**, 3029). Aucune de ces théories ne permet de prévoir tous les résultats expérimentaux. Il nous semble que la notion d'ionisation induite basée sur l'électronégativité du radical CH₂, servant comme atome-clef pourrait donner une explication assez générale des résultats obtenus jusqu'ici.

Sur quelques réactions de cétones alicycliques, par M. MOUSSERON.

1° Nous avons tenté la réduction par l'isopropylate d'aluminium de quelques composés à fonction carbonylée; seule la forme cétonique peut être transformée en alcool, la forme énolique résistant à l'hydrogénation; ce travail complète une note antérieure (Communication Soc. chim., Montpellier, juin, 1943).

La méthylol-2-cyclohexanone (GAULT et STECKEL, *C. R.*, 1938, **207**, 476) ne fournit qu'une réduction très réduite, environ 7 0/0 après 10 heures de chauffage. au contraire les produits de plus forte condensation entre formol et cyclohexanone (Eb., = 130°-160°), s'hydrogènent avec plus grande facilité.

L'oxyméthène-2-cyclohexanone (WALLACH et STEINDORFF, *Annalen*, 329, 117) ne donne que 2 0/0 de réduction; il en est de même de l'oxyméthène menthone et du camphocarbonate d'éthyle.

Il semble donc que ces composés pourraient intervenir sous leur forme énolique. La N-hydroxyéthyl- β -pipéridone (J. GAUTIER, *Th. Sc.*, Paris, 1937) n'est pas susceptible de se réduire par les alcoolates d'aluminium, confirmant le résultat obtenu par cet auteur lors de l'hydrogénation par le nickel Raney.

2° La chlorométhyl-2-cyclohexanone a été obtenue selon DECOMBE (*C. R.*, 1941, 213, 579) par action de l'acide chlorhydrique sur la cétone-alcool; ce produit, indistillable même sous une pression de 1/10^e de mm de Hg, a été traité par le méthylate de sodium selon la technique de FAVORSKY et BAJOWSKY (*Journ. Soc. Phys. chim. Russe*, 1920, 50, 582); après traitement convenable il n'a pu être isolé l'acide cyclohexanecarbonique; on aurait pu songer que dans une première réaction il y aurait eu réduction suivie d'une extension de cycle, par introduction du groupement méthylénique appartenant au radical chlorométhyle.

3° La méthyl-1-cyclohexanone-3-carbonate d'éthyle active (*Bull. Soc. chim.*, 1942, 9, 766) a servi à la préparation de la pyrazolone F. = 242°-243° (alcool) selon la technique de RUNKOFF (*Ber.*, 1937, 70, 939) ainsi qu'à celle de l'antipyrine correspondante: Eb₁₀₀ = 240°, F. 106°-107° (éther); (α)_D²⁰ = + 42°-40° (c = 3,5 0/0, alcool); (α)_D²⁰ (α)_D²⁵ = 1,13.

A propos des dosages néphélométriques,
par E. CANALS et A. CHARRA.

Les auteurs présentent la suite des recherches entreprises et rapportées ici même, sur la lumière diffusée par les milieux troubles (1).

L'insécurité des méthodes de dosage par diffusimétrie provient surtout de la variabilité, souvent imprévisible, de la forme des particules diffusantes. Toutefois ces variations peuvent être signalées par la détermination du facteur de dépolarisation.

Une même substance chimique (SO₄Ba) a été préparée sous différentes formes: cristallisée (tablettes, petits prismes de 2 à 40 μ) et amorphe (particules sphériques de 1 μ dans divers milieux visqueux). Mise en suspension à des concentrations différentes, les auteurs ont constaté que cette substance sous sa forme cristallisée selon qu'elle est préparée à chaud ou à froid ne diffuse pas les mêmes flux lumineux, même à concentration identique: les fonctions $I + i = f(c)$ ne sont pas représentées par les mêmes courbes; une masse de SO₄Ba (c = 0,06 mg/cm³) mais de forme différente, n'a pas donné sur 32 mesures, deux résultats identiques.

En milieu glyciné ou gélatiné SO₄Ba se présente en particules amorphes sphériques de 1 μ environ. Les courbes représentatives des fonctions ($I + i = f(c)$) sont ici toujours des droites. Le pourcentage de lumière polarisée montre que ces suspensions renferment des particules colloïdales en assez forte proportion.

Entre certaines limites de concentration et en opérant à chaud, les dosages néphélométriques sont ici impossibles, à la condition d'opérer dans des milieux salins identiques. Nous verrons prochainement l'influence de certains ions.

(1) E. CANALS et P. PEYROT, *Bull. Soc. Chim.*, 1942, 5°, 9, 759; *Soc. Pharm. Montpellier*, 1943, 11, 28.

Sur le cyclohexadiène-1.3 et les méthyl-1-cyclohexadiènes-2.4 racémique et actif,
par M. MOUSSERON et F. WINTERNITZ.

De nombreux auteurs (1) ont montré, que le cyclohexadiène-1.3 obtenu selon CROSSLEY (2) par action de la quinoléine sur le dibromo-1.2 cyclohexane est impur. Nous avons pu y démontrer la présence de cyclohexène en isolant, par action du malonate d'éthyle sodé sur le produit brut de bromuration de ce cyclohexadiène, l'acide (cyclohexène-2)yl malonique F. = 165° ne pouvant provenir que du dibromo-1.2 cyclohexane qui est le dérivé bromé du cyclohexène.

Méthyl-1-cyclohexadiène-2.4 d. 1. — Ce carbure déjà obtenu par HARRIES (3) a été préparé par nous par action de l'éthylate de sodium sur le méthyl-1-dibromo-3.4-cyclohexane selon la méthode de HOFMANN et DAMM (4). Ses constantes Eb = 104°-105°, d_{15}^{15} = 0,8321, n_D^{15} = 1,46245, n_D^{18} = 1,46848, n_D^{19} = 1,47210 sont légèrement différentes d'une préparation par la quinoléine: Eb = 105°-106°, d_{15}^{15} = 0,8206, n_D^{15} = 1,45609, n_D^{18} = 1,45985, n_D^{19} = 1,4676.

d-méthyl-1-cyclohexadiène-2.4. — Le carbure isolé directement dans l'action de l'éthylate de sodium sur le méthyl-1-dibromo-3.4 cyclohexane actif présente: Eb = 106°, d_{15}^{15} = 0,8211, n_D^{15} = 1,46275, n_D^{18} = 1,46448, n_D^{19} = 1,47615, (α)_D²⁰ =

+ 223°,6, (α)₄₄₀ = + 124°,9, (α)₅₇₀ = + 107°,5. Par action de la quinoléine ses constantes sont: Eb = 106°-106°,5, d_4^{18} = 0,8313, n_d^{18} = 1,46581, n_D^{18} = 1,46681, n_D^{18} = 1,47911, (α)₄₄₀ = + 66°,32, (α)₄₄₀ = + 39°,04, (α)₅₇₀ = + 34°,2 se rapprochant de la préparation de ZELINSKY (5).

L'étude de l'activité optique des différentes fractions de distillation du carbure obtenu par desalcoxylation après chauffage avec le bisulfate de potassium du dérivé éthoxy résultant en majeure partie de l'action de l'éthylate de sodium, montre une racémisation partielle, due vraisemblablement à cette transformation. En effet, les cordes de dispersion de ces fractions sont concourantes en un seul point situé sur l'abscisse. L'intersection de ces droites avec celle du carbure isolé dans l'action de la quinoléine par contre n'est pas un point unique, ce carbure contenant plus de deux corps (6).

Action de l'acide chlorhydrique et passage aux cétones correspondantes. — Le méthyl-1-cyclohexadiène-2.4 peut conduire à deux dérivés possibles :



Mais après hydrolyse et oxydation simultanées du dérivé chloré on obtient surtout une cétone dont la semicarbazone F. = 158° à côté d'un peu de F. = 177°-178°, montre que c'est la forme I qui est la prédominante (95 0/0) (7) conformément à la théorie des polarités.

Il en est de même pour le carbure actif. La semicarbazone principalement obtenue est fusible à 161°-162° et présente les (α)₄₄₀ = - 26°,9, (α)₅₇₀ = - 23°,9 (c = 5 0/0 alcool) en tenant compte de la racémisation.

(1) HARRIES, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1909, **42**, 693 et suiv.; WILLSTATTER et HATT, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1912, **45**, 1464; K. W. F. KOHLRAUSCH et R. SEKA, *ibid.*, 1911, **44**, 2512. — (2) CROSSLEY, *J. chem. Soc.*, 1904, **85**, 1403. — (3) HARRIES, *Annalen*, t. **395**, p. 255. — (4) HOFMANN et DAMM, *Chem. Centr.*, 1925, **1**, 2342. — (5) ZELINSKY, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1908, **41**, 2485. — (6) DARMOIS, *Ann. Chim. Phys.*, 1911, **22**, 247. — (7) KÖTZ et GUTT, *J. für. prakt. Ch.* 2, t. **80**, p. 498; KÖTZ et STEINHORST, *Annalen*, t. **879**, p. 20.

SÉANCE DU 15 JUIN 1944.

Présidence de M. DOLIQUE, président.

Remarques sur quelques courbes de neutralisation d'acides complexes,
par E. CARRIÈRE et H. GUITER.

Un mémoire paraîtra au *Bulletin*.

Les bouillies complètes au gel d'alumine contre le mildiou et l'oidium,
par MM. Émile CARRIÈRE, Albert PITOT et Albert RAYNAUD.

L'oidium est combattu par des poudrages au soufre, très finement divisé, à raison de 150 kilos environ à l'hectare. L'action toxique du soufre est attribuée par certains auteurs à la formation de composés oxygénés, par d'autres à la production d'hydrogène sulfuré. L'acide sulfureux comme l'hydrogène sulfuré sont effectivement des toxiques très actifs de l'oidium.

Le soufre importé ne peut plus être utilisé. Les poudrages constituent d'ailleurs un moyen fort onéreux, une grande partie étant emportée par le vent, et répandu sur le sol.

Une économie de soufre supérieure à 90 0/0 peut être réalisée en employant le soufre sous forme de sulfites ou de métabisulfites alcalins en solution, retenus et fixés par le gel d'alumine.

En additionnant une telle bouillie d'hydroxyde cuivreux, on a un produit servant à la fois contre l'oidium et le mildiou. Le travail est par suite simplifié; la vigne est constamment maintenue en état d'immunité par des pulvérisations effectuées périodiquement.

Voici en conséquence la composition que nous préconisons.

Par hectolitre de bouillie :

200 g d'hydroxyde cuivreux pulvérulent.

1.000 g de sulfate d'aluminium.

500 g de carbonate de sodium.

750 g de métabisulfite de potassium ou de sodium.

Le sulfate d'aluminium est dissous, l'addition de carbonate de sodium provoque la formation du gel d'alumine. On ajoute ensuite le métabisulfite alcalin et enfin l'hydroxyde cuivreux.

L'oidium a fait des ravages considérables en 1943 au vignoble méridional, et il ne paraît pas devoir être moins redoutable en 1944, à en juger par ses premières manifestations.

M. CRISTOL, professeur de Chimie Biologique à la Faculté de Médecine de Montpellier, a protégé en 1943 ses vignes contre l'oidium au moyen d'une bouillie sulfitée au gel d'alumine; une vigne voisine a été envahie par l'oidium.

Nous avons, au moyen de notre bouillie ou sulfite, débarrassé d'oidium une vigne fortement atteinte « Le Clos Léon » à Montpellier. Nous avons également fait de essais très probants dans la vigne de M. FAUCHERRE, à Montpellier, vigne plantée en Carignan, qui est un cépage fort sensible à l'oidium.

Le métabisulfite alcalin peut être remplacé par l'hyposulfite de sodium employé dans la même proportion, conformément à nos observations.

Transformation du sulfate de calcium en sulfures de calcium et de sodium,
par MM. Émile CARRIÈRE et Albert RAYNAUD.

L'hydrogène sulfuré et les sulfures ont une toxicité marquée à l'égard de l'oidium. Il est en conséquence intéressant d'étudier la transformation du sulfate de calcium en sulfure de calcium et en sulfure de sodium par chauffage du sulfate de calcium avec du charbon et du carbonate de sodium.

Le sulfure de calcium est insoluble et doit être appliqué sous forme de poudrage. La présence de sulfure de sodium et de carbonate de sodium solubles, est de nature à accroître la toxicité du produit obtenu.

Nous avons chauffé à 750° pendant une heure et demie, 50 g de sulfate de calcium avec 30 g de charbon de bois et 80 g de carbonate de sodium. Le produit obtenu reste pulvérulent et se détache facilement du creuset. On observe que 75 0/0 de sulfate de calcium ont été transformés en sulfures. 85 0/0 de ces sulfures se trouvent sous forme de sulfure de calcium et 15 0/0 sous forme de sulfure de sodium. Il ne se forme pas de sulfite, ni de thiosulfate.

En triplant la proportion de carbonate de sodium, on réalise la fusion à 750°. La transformation du sulfate de calcium en sulfures, est réalisée dans la proportion de 85 0/0 et la proportion de sulfure se trouvant sous forme de sulfure de sodium est de 28 0/0.

Ce sont les conditions réalisées, par le premier essai, qui paraissent devoir être pratiquement le plus intéressantes. Nous avons protégé par des poudrages avec le sulfure de calcium mélangé à un poids égal de cendres de bois, deux cents ceps de Carignan fortement attaqués par l'oidium.

Obtention des oxychlorures de mercure en fonction du pH,
par MM. Émile CARRIÈRE et Maurice LAFITTE.

Nous nous sommes proposés d'étudier d'une façon rationnelle, la précipitation d'oxychlorures en fonction du pH du milieu dans lequel ils prennent naissance, cette étude n'ayant pas été entreprise à notre connaissance.

Obtention des oxychlorures. — Les oxychlorures ont été obtenus par précipitation, en opérant comme suit : 100 cm³ d'une solution de chlorure mercurique saturée à 20° sont additionnés d'une quantité déterminée de soude normale ou concentrée. On porte à l'ébullition pour homogénéiser le précipité et faciliter la filtration. Après avoir recueilli l'oxychlorure sur filtre ordinaire, on détermine le pH des eaux mères à l'aide du colorimètre de Hellige.

Analyse des oxychlorures. — Le précipité d'oxychlorure mercurique obtenu est bien lavé à l'eau distillée sur son filtre, puis séché. Nous avons réalisé deux modes de séchage :

1° Une dessiccation lente entre papiers filtre, puis dans un dessiccateur à acide sulfurique;

2° Une dessiccation plus rapide dans une étuve maintenue trois quart d'heure environ à 120°.

L'oxychlorure à analyser est ensuite mis en solution légèrement nitrique pour le dosage du chlore sous forme de chlorure d'argent, et en solution chlorhydrique pour le dosage du mercure effectué sous forme de sulfure mercurique.

De la teneur en chlore et en mercure du produit analysé, on déduit la formule de l'oxychlorure de mercure, compte tenu de l'eau.

On représente l'oxychlorure par la formule : Cl_2Hg , pHgO , pH_2O .

Nous avons obtenu les oxychlorures suivants :

1° Cl_2Hg , 2 HgO , qui précipite dans un milieu de pH allant de 6,2 à 7. C'est un corps noir d'apparence amorphe. Par séchage lent ce corps se forme avec une molécule d'eau.

2° Cl_2Hg , 3 HgO . Prend naissance de pH = 7,1 à 7,4, de couleur brun clair à froid, il devient brun foncé à l'ébullition. Par séchage lent ce corps se forme avec deux molécules d'eau.

3° Cl_2Hg , 4 HgO . Prend naissance de pH = 7,5 à 8,1, moins foncé que le précédent, il est beaucoup plus clair à froid. Par séchage lent ce corps se forme avec deux molécules d'eau.

4° Cl_2Hg , 5 HgO . Prend naissance de pH = 8,3 à 8,7. Châtain clair à froid il devient brun orangé après ébullition. Par séchage lent ce corps se forme avec une molécule d'eau.

Au-dessus de pH = 8,7 et jusqu'à 10,8 on obtient toute une série de corps qui ne sont que des mélanges entre autre le composé : Cl_2Hg , 6 HgO indiqué par ROUCHER (1) ne semble pas correspondre à un composé bien défini.

Enfin au-dessus de pH = 10,8 l'oxyde mercurique précipite seul, jaune citron à froid ce corps prend une teinte légèrement orangé après ébullition.

Tous ces oxychlorures sont partiellement solubles dans une solution de cyanure de potassium; ils le sont d'autant plus que le pH est plus élevé.

Au-dessous de pH = 6,2 la précipitation est insignifiante, aussi ne sommes-nous pas descendus plus bas.

Si cette étude nous a permis de délimiter les zones de pH dans lesquelles les oxychlorures se forment, elle ne nous a pas permis d'isoler des composés nouveaux, ceux-ci ayant déjà été décrits par de nombreux auteurs.

(1) ROUCHER, *Ann. phys. et chim.*, 1849, 3, 27 et 353.

Société Chimique de France. — Section de Marseille.

SÉANCE DU 13 mai 1944.

Présidence de M. E. RAYMOND, Président.

Sur le dosage alcalimétrique du phosphate ammoniaco-magnésien,
par M. A. TIAN et M^{lle} A. CASAL.

Par l'action d'un acide le phosphate ammoniaco-magnésien, comme tous les phosphates trimétalliques, peut être ramené à l'état de sel monométallique en absorbant deux ions hydrogène. Par un titrage alcalimétrique effectué en présence d'hélianthine on a donc un moyen d'évaluer la masse du précipité lorsqu'on veut éviter sa calcination.

Nous avons vérifié l'exactitude de ce procédé. La précision est celle des dosages alcalimétriques habituels, soit 0,5 0/0 environ. Le précipité obtenu à partir d'une liqueur titrée soit de magnésium, soit d'acide phosphorique, était recueilli sur un creuset filtrant, lavé à l'eau ammoniacale, puis à l'eau distillée. On le soumettait enfin à une ébullition avec ce liquide pour éliminer les dernières traces d'ammoniaque.

Un pareil dosage présente un intérêt particulier lorsque l'on a en vue l'évaluation de l'acide phosphorique. On sait en effet que le phosphate ammoniaco-magnésien peut être aisément accompagné au cours de sa précipitation, par du phosphate trimagnésien. Lorsqu'on opère par pesée, après calcination, on obtient un résultat trop faible s'il s'agit de doser le magnésium, et trop fort si l'on veut évaluer la quantité d'ion phosphorique; dans tous les cas les résultats sont faussés. Le titrage alcalimétrique met à l'abri de cette cause d'erreur dans le dosage de l'acide phosphorique.

Cette propriété n'est pas sans intérêt.

Graines et huiles de Carthame de Provence,
par L. MARGAILLAN, J. P. HELME et J. MONNOT.

Les graines de carthame (*carthamus tinctorius*), cultivées en grand en Provence ces dernières années, contenaient environ 24,2 0/0 d'huile (pour 6,5 0/0 d'humidité), ce qui représente pour les amandes une teneur en huile de l'ordre de 57 0/0 le tourteau n'a qu'une médiocre valeur comme aliment et comme engrais.

L'huile extraite à l'essence de pétrole, d'un beau jaune d'or, est comestible. Très facilement oxydable, elle présente une siccativité marquée bien que son indice d'iode ne soit que 136. A cet égard l'huile de Provence se classe entre les huiles de même nom provenant des pays nordiques (Allemagne, Canada, Russie) ou de la péninsule Ibérique. Approximativement la composition des acides gras extraits de l'huile fraîche de Provence est la suivante :

Acides saturés 5 0/0 (Palmitique : 2,5; stéarique : 2,5).

Acides fluides 90 0/0 (oléique : 32; linoléique : 56,5; linolénique : 1,5).

Toutes les constantes seront données dans un mémoire détaillé.

Les indices d'iode et de sulfocyanogène dans l'étude des huiles oxydées,
par Maurice CARRIÈRE.

On a établi que le radical libre sulfocyanogène se fixe quantitativement sur les graisses non saturées. Sur les graisses possédant plusieurs doubles liaisons, toutes les doubles liaisons ne sont pas atteintes.

Pour l'acide linolénique seule la double liaison (9-10) est saturée, alors que l'iode dans les déterminations normales sature la totalité des doubles liaisons.

H. REYBAUD a montré au cours d'un travail sur l'hydrogénation de l'huile d'arachide que le phénomène était sélectif, c'est-à-dire que l'hydrogénation se faisait d'abord sur la double liaison 12-13 de l'acide linoléique et que ce dernier se transformait en acide oléique.

Pour suivre cette transformation l'auteur avait déterminé les indices d'iode et de sulfocyanogène.

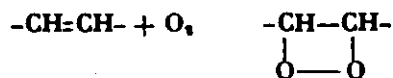
Nous avons pensé suivre le phénomène d'oxydation au cours du soufflage de l'huile d'arachide au moyen de ces indices.

Nous avons oxydé une huile d'arachide à 125° par insufflation d'air et nous avons fait des prélèvements après 2, 8, 12 et 16 heures de soufflage. Les indices d'iode et de sulfocyanogène étaient toujours déterminés dans les mêmes conditions. Nous avons obtenu les résultats suivants :

Durée d'oxydation	0 h.	2 h.	4 h.	8 h.	12 h.	16 h.
Indice d'iode (Hanus)	85,9	79,5	74,3	68	64,1	61,8
Indice de sulfocyanogène	71,7	69	66	59,9	56,5	54,5

On remarque d'après ces chiffres que l'indice de sulfocyanogène décroît au début de l'oxydation contrairement à ce qui se passe dans le cas de l'hydrogénation. L'indice d'iode de son côté décroît aussi.

La diminution de ces deux indices est due à la formation de peroxydes sur les doubles liaisons qui se font vraisemblablement suivant le schéma :



et que nous avons mis en évidence quantitativement.

D'après nos premiers résultats, le phénomène de la saturation des doubles liaisons par formation de peroxydes ne semble pas être un phénomène sélectif. Les deux doubles liaisons de l'acide linoléique sont certainement saturées en même temps puisque l'indice de sulfocyanogène subit un abaissement après deux heures de soufflage.

Pour mettre en évidence ce phénomène d'une façon plus certaine, nous avons soufflé 200 g d'huile d'arachide dans les mêmes conditions et nous avons prélevé des échantillons après 15 minutes, 30 minutes, 1 heure, 2 heures, 3 et 5 heures d'oxydation.

Durée d'oxydation	0	15 m.	30 m.	1 h.	2 h.	3 h.	5 h.
Indice d'iode (Hanus) ...	85,9	84,7	83,6	82	79,5	75,2	69,7
Indice de sulfocyanogène.	71,7	70,8	69,5	68,5	66	64,7	61

Ces chiffres montrent bien que l'indice d'iode rhodanométrique décroît dès que l'oxydation par soufflage se manifeste et laisse supposer que l'oxydation se porte aussi bien sur la double liaison en 12-13 que sur celle en 9-10 de l'acide linoléique. Ceci prouve bien que le phénomène d'oxydation n'est pas sélectif.

Nos expériences ne permettent cependant pas d'affirmer si l'acide linoléique s'oxyde plus vite que l'acide oléique.

Comportement du triméthylène-glycol et des polyglycérines vis-à-vis du periodate de sodium,

par P. DESNUELLE et M. NAUDET.

L'acide periodique et les periodates alcalins jouissent de la propriété de couper les chaînes hydrocarbonées entre deux -OH ou entre un -OH et un -NH₂, quand ces diverses fonctions sont en α l'une de l'autre. Cette scission donne naissance à deux aldéhydes. Mais pour des trialcools du type glycérol, contenant trois -OH contigus, la fonction alcool secondaire central, participant à deux ruptures oxydatives, donnera naissance à de l'acide formique. C'est là la base du dosage acidimétrique de ce trialcool d'après Malaprade.

L'un de nous a récemment appliqué ce dosage aux glycérines industrielles. Or, il faut remarquer que celles-ci contiennent souvent, quoiqu'en faibles quantités, du triméthylène-glycol et des polyglycérines.

Il est alors intéressant, à un double titre, d'étudier le comportement de ces deux substances vis-à-vis du periodate de sodium. Il faut d'abord se demander en effet si leur présence n'affecte pas l'exactitude du dosage acidimétrique du glycérol; il faut, d'autre part, déterminer si la règle générale d'action des periodates telle que nous venons de l'énoncer tout à l'heure, trouve encore, pour des molécules de ce type, sa confirmation.

Il est à prévoir en effet que les periodates n'agissent pas sur le triméthylèneglycol puisque celui-ci possède deux -OH en β l'un de l'autre. Quant aux polyglycérines, on peut, *a priori*, les considérer comme des éthers du glycérol. Elles possèdent cependant une structure assez particulière due à l'abondance des groupements hydroxyls dans leur molécule et il est utile de vérifier si le schéma de dégradation des éthers du glycérol donné par PALFRAY et SABETAY leur est applicable.

Les résultats obtenus sont les suivants :

1° Le periodate de sodium n'agit pas sur le triméthylèneglycol;

2° Une molécule de diglycérine donne naissance sous l'action de ce réactif, à deux molécules de formol, tandis que deux molécules de periodate se transforment en iodate.

Ces résultats sont en parfait accord avec ce que l'on sait déjà des propriétés des periodates alcalins. Ils nous paraissent d'autre part de nature à permettre le dosage, dans les glycérines industrielles, des polyglycérines et du triméthylèneglycol.

Conductivité des solutions d'halogénure d'alcoyle,
par M. GAND.

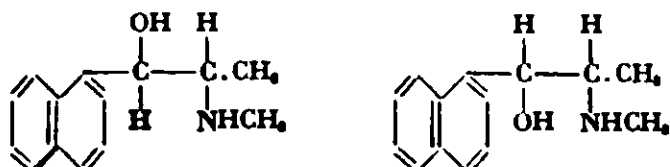
Sur trois nouveaux amino-alcools à noyau naphthalénique,
par M. Raymond CALAS.

Le propylone-1, naphthalène donne par bromuration le (bromo-1, propylone-1,)-1 naphthalène qui conduit, par action de la méthylamine, au (méthylamino-1, propylone-1,)-1 naphthalène (chlorhydrate F : 217°-218°, picrate F : 175°).

A partir du propylone-2, naphthalène, on prépare d'une manière analogue le (méthylamino-2, propylone-2,)-2 naphthalène (chlorhydrate F : 181°, picrate F : 190°).

Ces amino-cétones ont été réduites suivant divers procédés : hydrogénation de chlorhydrate en présence de noir de platine, hydrogénation de la base libre en présence de platine catalytique préparé selon le procédé d'Adams et Shriner, hydrogénation en milieu acide par l'amalgame de sodium.

Dans le cas de l' amino-cétone 1-naphthalénique, l'hydrogénation du chlorhydrate est le seul procédé convenable, les autres méthodes amenant une dégradation importante de la molécule. Le produit de réduction a pu être fractionné dans le chloroforme en deux dérivés : l'un, très peu soluble, F : 310°, donnant par action de la soude un amino-alcool F : 103° (picrate F : 195°), le deuxième, plus soluble, F : 188° correspondant à un amino-alcool F : 127° (picrate F : 95°). Ces amino-alcools sont les deux stéréoisomères prévus par la théorie et schématisés ci-dessous :



En série 2-naphthalénique tous les procédés de réduction conduisent à un seul amino-alcool F : 150° (chlorhydrate F : 242°, picrate F : 180°). Les mêmes méthodes de réduction appliquées à l' amino-cétone-2-(5.6.7.8)-tétrahydro naphthalénique homologue donnent également un seul amino-alcool, déjà signalé (1).

Les produits ont résisté à toute tentative d'isomérisation.

Les résultats obtenus ne sont pas superposables à ceux qui ont été signalés par de nombreux auteurs au sujet des homologues à noyau benzénique : en série benzénique en effet l'on peut obtenir l'un ou l'autre des amino-alcools prévus par la théorie (éphédrine et pseudo-éphédrine) en utilisant divers procédés de réduction et chacun de ces dérivés se transpose partiellement en son stéréoisomère par chauffage en tube scellé en présence d'acide chlorhydrique.

Les différences constatées peuvent être interprétées par l'influence du noyau sur la position respective des substituants dans la chaîne latérale : nulle ou faible dans le cas du noyau benzénique où tout est symétrique par rapport à la chaîne atérale, elle doit s'exercer dans le cas du noyau naphthalénique où l'on ne constate plus cette symétrie et s'exercer d'une manière différente suivant que l'on a affaire aux dérivés 1-naphthalénique d'une part et 2-naphthalénique ou 2-(5.6.7.8) tétrahydronaphthalénique d'autre part.

Un mémoire développant ces conclusions et indiquant les modalités d'expérience paraîtra au *Bulletin*.

(1) Raymond CALAS, *Bull. Soc. chim.*, 1942, 8, 261.

Le n-octanal, principal aldéhyde de l'essence d'orange douce de la Guinée française,
par L. BENEZET et G. IGOLEN.

La composition de l'essence d'Oranges douces a été étudiée depuis longtemps. Les premiers travaux furent faits par WALLACH (1), SEMMLER (2), STEPHAN (3), PARRY (4), HALL et WILSON (5). En 1932, NAVES (6), au cours d'un travail remarquable, a indiqué comme principal aldéhyde le *n*-décanal, il a caractérisé en outre le citral et le nonanal et mentionné comme possible la présence de l'octanal. Enfin, en 1934, TRABAUD (7) a mentionné qu'elle renferme comme constituants aldéhydiques une forte proportion d'aldéhyde décylque et de petites quantités d'aldéhyde octylique et nonylique. Il paraissait intéressant de reprendre cette question.

Nous avons constaté que des lots importants d'essence pure, contrôlés au départ de la colonie par l'organisme officiel, contenaient régulièrement de l'aldéhyde octylique. De plus, il est apparu qu'il était le principal constituant aldéhydique. Les essences étudiées en contenaient en moyenne de 75 à 80 0/0 de l'ensemble des aldéhydes isolés, l'aldéhyde le plus important étant ensuite l'aldéhyde décylque. L'aldéhyde nonylique, déjà trouvé par NAVES, a été retrouvé au cours de ce travail.

A partir de 100 kilos d'essence de Portugal de Guinée qui répondait aux caractères analytiques suivants :

$$d_{45}^{15} = 0,8523 \quad \alpha_D^{20} = 96,46 \quad n_D^{20} = 1,4240$$

aldéhydes 0/0 en aldéhyde décylque = 1,8

Nous avons obtenu par traitement bisulfite 1.040 g d'aldéhydes bruts (soit 57,7 0/0 des aldéhydes totaux de l'essence). Ces aldéhydes ont été distillés sous pressions réduite ; nous avons isolé une fraction qui après une deuxième purification par traitement bisulfite possédait les constantes suivantes :

$$d_{45}^{15} = 0,829 \quad n_D^{20} = 1,4230 \quad \text{La semicarbazone fondait à } 99^{\circ}/100 \text{ (Maq.)}$$

Dosage de l'azote : trouvé 21,7 calculé 22.

L'aldéhyde a été régénéré de la semicarbazone, il avait pour constantes :

$$d_{45}^{15} = 0,8275 \quad n_D^{20} = 1,4229$$

Thiosemicarbazone P.F. 95° (Maq.) Oxime P.F. $59/60^{\circ}$ (Maq.).

Par oxydation permanganique selon la technique de FOURNIER (8), nous avons obtenu l'acide caprylique (*n*-octanoïque) :

$$d_{45}^{15} = 0,914 \quad n_D^{20} = 1,4271 \quad \text{Ester éthylique : } E_{b_{722}} = 191^{\circ} \quad d_{45}^{15} = 0,8728 \quad n_D^{20} = 1,42$$

Ester *p*-bromophénacyle : P.F. = 65° (Maq.).

Tous ces dérivés ne présentaient pas d'abaissement du point de fusion par mélange avec les dérivés correspondants du *n*-octanal.

(1) WALLACH, *Liebigs Annalen*, 1884, 227, 289. — (2) SEMMLER, *Berl. Berichte*, 1891, 24, 202. — (3) STEPHAN, *Journ. f. prakt. Chem.* II, 1900, 62, 523. — (4) PARRY, *Chemis. and Druggist*, 1900, 58, 462 et 722. — (5) HALL et WILSON, *J. Amer. chem. Soc.*, 1925, 47, 2575. — (6) NAVES, *Les parfums de France*, juin 1932, 112, 160-180. — (7) TRABAUD, *Revue des Marques de la Parf. et de la Sav.*, 1934, 12, 60. — (8) FOURNIER, *B. S. C.*, 1909, p. 921,

Sur la bromuration de l'arachidonate d'éthyle,
par Pierre BAUDART.

L'arachidonate d'éthyle a été préparé à partir de l'huile de thons du Maroc suivant une technique déjà utilisée (*Bull. Soc. Chim.*, 1942, 9, 919). Le produit étudié répondait à la formule $\Delta 4:5, 8:9, 12:13, 16:17$ eicosatétrénoate d'éthyle. Des isomères chimiques, notamment de la forme $\Delta 6:7, 10:11, 14:15, 18:19$ existaient en quantités négligeables. 30 g d'ester (indice d'iode 301) dans 450 cm³ d'éther ont été bromés vers -5° ; les bromures solides (34,5 g soit 115 0/0) et liquides (52 g soit 172 0/0) ont été séparés, débromés par le zinc et l'éthanol chlorhydrique et les produits obtenus rectifiés dans le vide. L'ester issu des bromures solides (ind. d'iode 310) rebromé à son tour ne donnait plus que 82 0/0 de bromures insolubles dans l'éther et celui des bromures fluides (ind. d'iode 292) 72 0/0. D'autre part, l'ozonolyse de chacun de ces esters a montré qu'ils répondaient tous deux à la formule $\Delta 4:5, 8:9, 12:13, 16:17$ eicosatétrénoate d'éthyle. Ainsi, la bromuration et la débromuration de cet acide fortement insaturé provoque une modification stéréochimique de la molécule; par contre, il n'y a aucune isomérisation chimique appréciable.

Société Chimique de France. — Section de Toulouse.

SÉANCE DU 25 MARS 1944

Présidence de M. G. MIGNONAC

Bureau pour 1944 : M. G. MIGNONAC *Président*.
M. V. BRUSTIER *Vice-Président*.
M. H. TRICHÉ *Secrétaire*.
M. R. BALAS *Trésorier*.

Nouvelle application du parachor. Étude de la constitution des liquides et des molécules. cas des acides halogènes;
par Henri TRICHÉ.

Dans une famille de corps ayant des propriétés chimiques voisines, le volume moléculaire apparent (M/D) est proportionnel au volume réel (somme des volumes des ions).

Pour une même famille de composés les parachors sont entre eux dans le même rapport que les volumes réels, mesurés à des températures pour lesquelles les tensions superficielles sont égales.

La classification des familles d'après la valeur de leurs parachors indique que les composés dont les cations sont très enveloppés ont un faible parachor spécifique. Au contraire, les composés présentant une association moléculaire ont un parachor spécifique élevé.

La notion de parachor d'une famille conduit à une nouvelle méthode de calcul du volume d'un ion et par suite de son rayon. Cette méthode, qui est générale, permet en particulier de calculer le rayon de l'ion H^+ ; elle permettra de déterminer la valence d'un ion engagé dans une combinaison ionique.

(Un mémoire détaillé paraîtra dans le *Bulletin*.)

Discussion. — M. F. GALLAIS. — Il est difficile de déduire de calculs effectués sur le volume que les éléments occupent dans l'espace, des conclusions bien significatives quant à l'état électrique dans lequel se trouvent ces éléments (atomes ou ions). En effet, si l'on compare les diamètres atomiques et les rayons ioniques donnés les uns et les autres par Goldschmidt, on constate qu'ils sont dans un rapport qui, sans être constant, se maintient néanmoins entre des limites très rapprochées. (Pour beaucoup de cations bien caractérisés : alcalins, alcalino-terreux, Zn, Sn, Pb, etc., ce rapport est compris entre 3 et 4; pour S^{--} et Se^{--} il est de 1,1 et 1,2; pour des cations hypothétiques comme S^{++} , Mo^{++} , As^{++} , il est compris entre 4,5 et 5,5.) Étant donné le caractère approximatif des données numériques, il ne paraît pas indispensable dans ces conditions de raisonner sur des ions dans tous les cas où l'existence de ceux-ci échappe dans l'état actuel de nos connaissances à toute

constatation expérimentale directe. En particulier, il est difficile d'admettre l'existence de l'ion H^+ dans les acides halogénés anhydres, alors que à l'état liquide ou gazeux ils ont toutes les propriétés physiques et chimiques des composés homopolaires, ne conduisent pas l'électricité et ne manifestent aucunement la fonction acide.

M. H. TRICHÉ. — Cependant, si l'on calcule effectivement le parachor spécifique à partir des rayons atomiques, le parachor d'une famille de corps n'est pas défini et les calculs perdent toute signification. Dans le cas des bromures alcalins, par exemple, les parachors spécifiques ont pour valeurs :

	Valeurs de P/Er^3			
	BrNa	BrK	BrRb	BrCs
Rayons ioniques	16,98	17,64	17,78	17,26
Rayons atomiques	17,7	13,6	13,0	11,2

D'autre part, la conductibilité électrique n'est pas un critérium qui permette de distinguer les composés ioniques des composés homopolaires, puisque les chlorures alcalins solides, par exemple, ne sont pas conducteurs bien qu'ils soient formés d'ions.

Les indices argentico- et cupro-réducteurs de quelques polyphénols;
par M. PAGET, P. VALDIGUIÉ et H. BALTAZAR.

Le pouvoir réducteur des polyphénols et de certains de leurs dérivés peut être mis en évidence par leur action sur les sels cuivriques (méthode de Mohr-Bertrand) et argentiques (cyano-argentimétrie de Denigès).

Les auteurs définissent et déterminent le pouvoir réducteur de divers polyphénols par leur indice cupro-réducteur et argentico-réducteur, poids de cuivre ou d'argent précipité par une même quantité de phénol à partir de la liqueur de Bertrand et du nitrate d'argent ammoniacal.

Ces indices varient d'un composé à l'autre et sont tantôt voisins, tantôt très différents pour un même corps. Mais leur rapport permet de définir une constante caractéristique de chacun des composés étudiés : pyrocatechol, hydroquinone, pyrogallol et certains de leurs dérivés, dioxypénylalanine, adrénaline, acide homogentisique, acide gallique. Chez ces derniers les substitutions modifient plus ou moins chacun des indices. C'est ainsi que la substitution des radicaux $-CH_2-CH-COOH$ et $CHOH-CH_2-NH-CH_2$ donne à la dopa et à l'adrénaline un



indice cuivrique nettement supérieur à celui du pyrocatechol. Au contraire, l'introduction d'un $COOH$ en 5 dans le noyau du pyrogallol (acide gallique) diminue les deux indices, tandis que le groupement CH_2COOH de l'acide hydroquinone-acétique modifiant très peu l'indice cuivrique de l'hydroquinone abaisse nettement son indice argentico-réducteur.

Sur le spectre d'absorption dans l'ultra-violet de la Delphinine;
par V. BRUSTIER et B. VIGNES.

La Delphinine ($C_{22}H_{21}NO_5$) est un alcaloïde retiré de la Staphisaigre (*Delphinium Staphosagria*. Renonculacées).

Son examen spectrographique a été effectué sur des solutions alcooliques M/1000 et M/10000 de la Delphinine cristallisée de MERCK (P. F. 190°-193°). Sa constitution moléculaire n'est pas définitivement établie.

Son spectre d'absorption est caractérisé par l'existence de trois bandes :

2 bandes fines. Maximum	I $\lambda = 2815 \text{ \AA}$	II $\lambda = 2735 \text{ \AA}$	III $\lambda = 2300 \text{ \AA}$
1 bande large			

La présence de deux bandes fines semble indiquer l'existence dans la molécule de la Delphinine d'un groupement isolé contenant un noyau benzénique.

La courbe obtenue est à rapprocher de celles du veratrol et de l'acide benzoïque. Elle présente en particulier de très grandes analogies avec celle de l'acide benzoïque; les coefficients maxima d'absorption des bandes sont cependant légèrement supérieurs et l'on constate un léger déplacement du spectre vers les grandes longueurs d'onde. Le spectre d'absorption de la Delphinine fait apparaître l'existence dans la molécule d'un noyau benzénique sous forme de radical benzoyle. Ceci confir-

merait donc l'hypothèse de KELLER et WALZ selon laquelle dans la molécule de Delphinine se trouverait un groupement (C_6H_5CO).

Nous continuons l'étude de cet alcaloïde.

Sur le dérivé dinitré 4.4' de l'oxyde de phényle,
Notes de laboratoire, par V. BRUSTIER et G. SUBRA.

La méthode de HAUSSELMANN et TEICHMANN ne convient pas pour l'obtention de quantités assez grandes du dérivé dinitré 4.4' de l'oxyde de phényle par suite de l'impossibilité de limiter l'élévation de température de la réaction et empêcher l'inflammation du mélange.

La méthode de nitration directe d'HOFFMEISTER, étudiée par MAILHE et MURAT ne convient pas davantage; la production du dérivé dinitré-4.4' est faible, et de plus la séparation en présence de dérivés polynitrés en quantité assez grande est très longue et particulièrement malaisée.

L'étude de procédés plus appropriés au but que nous poursuivons est en cours.

Préparation et constantes physiques de l'hyposulfite de baryum,
par P. BLANC.

L'auteur indique un procédé original de préparation de l'hyposulfite de baryum, à partir de l'hyposulfite de sodium et de la baryte. Il a repris la détermination des principales constantes physiques de ce sel, qu'il a complété par la détermination de son spectre de rayons X.

Sur le dérivé 4.4'-sulfamidé de l'oxyde de phényle,
par V. BRUSTIER et G. SUBRA.

La chlorhydrine sulfurique en excès réagit sur l'oxyde de phényle et donne le sulfochlorure correspondant. Par action de l'ammoniaque nous avons obtenu le sulfamide en paillettes blanches F : 180°, non dénué de toxicité, mais sans action sur les cocci; en particulier sur le streptocoque. Une note paraîtra dans le *Bulletin*.

Sur la polymérisation des phénylaéthylène,
par G. MIGNONAC et DE LRSCURB.

Sur l'hydrogénation catalytique du cyanure de benzyle,
par G. MIGNONAC.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

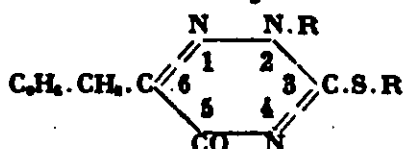
N° 1. — Contribution à l'étude des *as*-triasines : sur les dérivés dialcoylés isomères de position de la thio-céto-3 céto-5 benzyl-6 triasino-1.2.4; par M. Eugène CATTELAIN (28.11.43).

QUATRIÈME MÉMOIRE (1).

Préparation et propriétés des dérivés dialcoylés de la thio-céto-3 céto-5 benzyl-6 triasine-1.2.4 (benzylsulfoxytriasine). Caractères différentiels et caractères communs.

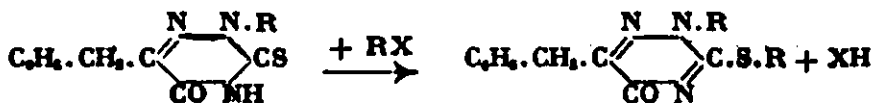
PARTIE THÉORIQUE.

Dérivés dialcoylés-2.3.



Préparation. — Ces composés peuvent être obtenus par deux méthodes :
1° *Alcoylation des dérivés monoalcoylés-2 ou -3 de la thio-céto-3 céto-5 benzyl-6 triasine-1.2.4* (2). — Les dérivés monoalcoylés-2 et -3 neutralisés par une solution alcoolique de soude et chauffés en tube scellé avec un halogénure d'alcoyle, conduisent aux dérivés dialcoylés-2.3.

a) *Dérivés monoalcoylés-2 :*

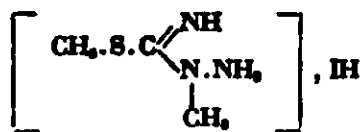


b) *Dérivés monoalcoylés-3 :*



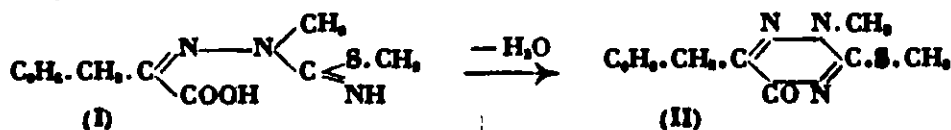
On sépare facilement ces composés disubstitués en les précipitant par l'eau et dissolvant l'excès de dérivé monoalcoylé par addition d'une solution de soude; le dérivé dialcoylé insoluble est recueilli. Il se présente, en général, sous forme visqueuse. On l'obtient cristallisé en même temps qu'on le purifie par dissolution à chaud dans l'alcool à 60°;

2° *Action de l'iodhydrate de diméthyl-2.3 thiosemicarbazide sur le phénylpyruvate de sodium* (3). — Nous avons montré que l'alcoylation de la méthyl-2 thiosemicarbazide par l'iodure de méthyle conduisait à l'iodhydrate de diméthyl-2.3 thiosemicarbazide :



Ce dernier n'a pu être obtenu à l'état cristallisé, mais divers iodhydrates de diméthyl-2.3 thiosemicarbazones d'aldéhydes ont été préparés à partir de ce composé.

La diméthyl-2.3 thiosemicarbazide se combine avec l'acide phénylpyruvique pour donner directement le dérivé diméthylé-2.3 de la thio-céto-3 céto-5 benzyl-6 triasine-1.2.4 (II) sans qu'il soit possible d'isoler la diméthyl-2.3 thiosemicarbazone de l'acide phénylpyruvique (I), terme intermédiaire obligatoire :



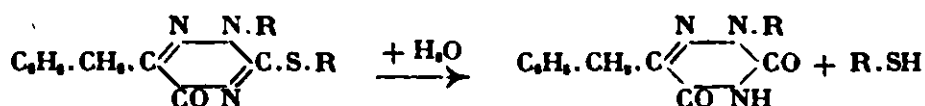
Cette synthèse éclaire la constitution de la diméthyl-2.3 thiosemicarbazide et celle des thiosemicarbazones disubstituées qui en dérivent.

Propriétés. — Les dérivés dialcoylés-2.3 sont des composés neutres, insolubles dans les solutions alcalines et celles de carbonates alcalins.

Leur point de fusion est toujours moins élevé que celui du dérivé monoalcoylé dont ils sont issus. Leur solubilité dans les solvants organiques habituels est, en général, plus grande.

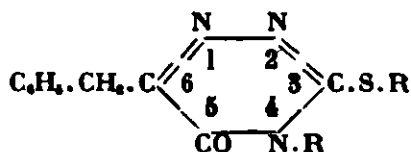
Oxydation. — Sous l'action ménagée du brome en milieu alcalin ou celle de l'iode en milieu alcalin, les dérivés dialcoylés-2.3 ne subissent aucune oxydation.

Hydrolyse. — L'hydrolyse chlorhydrique en milieu hydroalcoolique des dérivés dialcoylés-2.3 conduit, comme il a déjà été signalé, au dérivé monoalcoylé-2 de la dioxo-3.5 benzyl-6 triazine-1.2.4 et à un mercaptan :



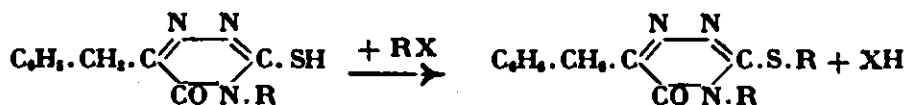
Ce fait établit leur constitution.

2° Dérivés dialcoylés-3.4.



Préparation. — Ces composés ont été obtenus par alcoylation des dérivés monoalcoylés-4.

Les dérivés monoalcoylés-4, neutralisés par une solution alcoolique de soude, donnent, avec un halogénure d'alcoyle, le dérivé dialcoylé-3.4 (4) :

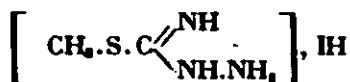


Comme dans le cas des dérivés monoalcoylés-3, les dérivés dialcoylés-3.4 se forment rapidement à froid.

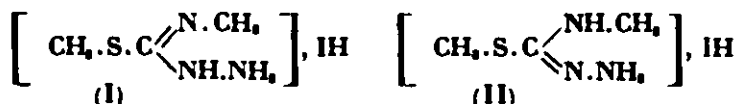
On sépare aisément le dérivé dialcoylé-3.4 du dérivé monoalcoylé-3 en précipitant par l'eau le mélange des deux composés et en dissolvant le dérivé monoalcoylé dans la quantité théorique de soude.

Ces composés se présentent sous forme visqueuse et se solidifient lentement. On les purifie par cristallisation dans l'alcool à 60°.

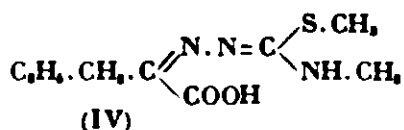
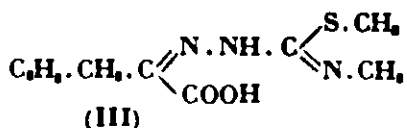
Essai d'obtention du dérivé diméthylé-3.4 à partir de la diméthyl-3.4 thiosemicarbazone de l'acide phénylpyruvique. — Freund et Paradies (5) ont montré que l'alcoylation directe de la thiosemicarbazide au moyen de l'iodure de méthyle conduisait à l'iodhydrate de méthyl-3 thiosemicarbazide :



L'action directe de l'iodure de méthyle sur la méthyl-4 thiosemicarbazide, si elle se réalise, fournirait l'iodhydrate de diméthyl-3.4 thiosemicarbazide qui peut être représenté par l'une des deux formules suivantes :



Sa combinaison avec l'acide phénylpyruvique conduirait, suivant le schéma adopté, à l'une des deux diméthyl-3.4 thiosemicarbazones isomères :



La diméthyl-3.4 thiosemicarbazone de la forme (III) ne pourrait se cycliser par déshydratation, tandis que l'isomère de forme (IV) fournirait par cyclisation le

dérivé diméthylé-3.4 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 (V) déjà obtenu par alcoylation du dérivé monométhylé-4 :

Par contre, on ne peut obtenir par cyclisation le dérivé dialcoylé-3.4 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 à partir du dérivé dialcoylé-3.4 de la thiosemicarbazone de l'acide phénylpyruvique;

2° *Oxydation*. — Sous l'action du brome en milieu alcalin et sous celle de l'iode en milieu alcalin, le dérivé diméthylé-2.4 est transformé en dérivé correspondant de la dioxo-3.5 benzyl-6 triazine-1.2.4.

Les dérivés -2.3 et -3.4 ne subissent pas l'action oxydante de ces réactifs;

3° *Hydrolyse*. — Les dérivés dialcoylés-2.3 et -3.4 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 s'hydrolysent facilement sous l'action des acides dilués en conduisant respectivement aux dérivés monoalcoylés-2 et -4 de la dioxo-3.5 benzyl-6 triazine-1.2.4.

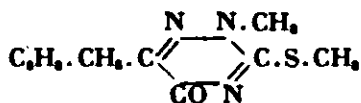
Les dérivés dialcoylés-2.4 ne sont pas hydrolysables.

Caractères communs.

Ils sont insolubles dans l'eau froide, peu solubles dans l'eau bouillante, insolubles dans les solutions alcalines, peu solubles dans l'éther et le benzène, assez solubles à chaud dans l'alcool et l'acétone. Le meilleur solvant pour leur purification est l'alcool à 60° bouillant.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Dérivé diméthylé-2.3 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4.



$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON}_2\text{S}$

P.M. : 247

Préparation.

1° *Par alcoylation*. — On peut utiliser comme agent d'alcoylation le sulfate neutre ou l'iodure de méthyle. L'alcoylation avec le sulfate neutre de méthyle s'effectue plus lentement qu'avec l'iodure de méthyle.

2,330 g de dérivé monométhylé-3 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 (1/100° de molécule) sont dissous dans 20 cm³ d'alcool à 95°; la solution est additionnée de lessive de soude à 33 0/0 jusqu'à virage de la phénolphthaléine, introduite dans un tube à essai et additionnée de 0,7 cm³ d'iodure de méthyle; le tube est étiré, scellé à la lampe, puis chauffé au bain-marie bouillant pendant 2 heures. Après refroidissement, le contenu du tube est versé dans un excès d'eau distillée; le dérivé dialcoylé-2.3 précipite, souillé d'une petite quantité de dérivé monoalcoylé-3. On dissout ce dernier par addition de soude diluée.

Le dérivé dialcoylé-2.3 est recueilli et purifié par dissolution à chaud dans l'alcool à 60°.

2° *Par déshydratation de la diméthyl-2.3 thiosemicarbazone de l'acide phénylpyruvique*. — Cette préparation s'effectue en deux temps :

a) *Préparation de l'iodhydrate de diméthyl-2.3 thiosemicarbazide*. — 2,100 g de méthyl-2 thiosemicarbazide (1/50° de molécule) sont dissous à chaud dans 45 cm³ d'alcool à 70°. On ajoute à la solution 2,2 cm³ d'iodure de méthyle et on laisse en contact pendant 24 heures. On agite alors avec 100 cm³ d'éther : on observe la séparation de deux couches, l'une aqueuse, peu abondante, tenant en dissolution l'iodhydrate de diméthyl-2.3 thiosemicarbazide, l'autre éthéro-alcoolique.

Après séparation, la solution éthéro-alcoolique est lavée avec quelques centimètres cubes d'eau pour extraire l'iodhydrate; on réunit les solutions aqueuses.

Nous avons essayé sans succès d'isoler l'iodhydrate de diméthyl-2.3 thiosemicarbazide par évaporation dans le vide; le résidu est constitué par une masse jaune visqueuse que nous n'avons pu faire cristalliser.

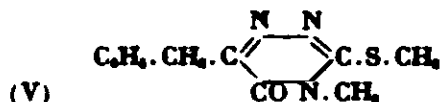
Cette solution aqueuse, mélangée avec une solution alcoolique d'aldéhyde, conduit à l'iodhydrate de diméthyl-2.3 thiosemicarbazone de cet aldéhyde. Les composés suivants ont été préparés :

Iodhydrides de diméthyl-2.3 thiosemicarbazone :

P. F.

- | | |
|---|------|
| 1° De l'aldéhyde benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{S}$, IH..... | 187° |
| 2° De l'aldéhyde anisique $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON}_2\text{S}$, IH..... | 195° |

b) Préparation du dérivé diméthylé-2.3 de la thiocto-3 ceto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4.



L'expérience a montré (3) :

- 1° Qu'il est possible d'obtenir aisément, par action directe de l'iodure de méthyle sur la méthyl-4 thiosemicarbazide, l'iodhydrate de diméthyl-3.4 thiosemicarbazide;
- 2° Que cet iodhydrate se combine facilement avec l'acide phénylpyruvique;
- 3° Que la thiosemicarbazone qui en résulte ne peut être cyclisée.

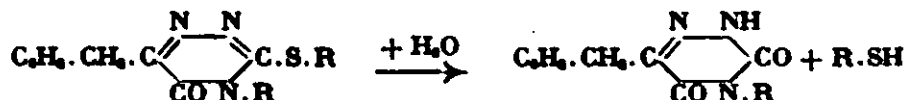
Ces faits parfaitement prévisibles (l'alcoylation directe de la thiosemicarbazide s'effectuant, comme nous l'avons démontré, après thiolisation au dépens de l'hydrogène-2, on pouvait s'attendre à ce que celle de la thiosemicarbazide-4 substituée s'effectue de la même manière), démontrent qu'il convient d'attribuer à la diméthyl-3.4 thiosemicarbazone de l'acide phénylpyruvique la formule (III) et, par suite, à l'iodhydrate de diméthyl-3.4 thiosemicarbazide la formule (I).

Propriétés. — Tous ces composés sont cristallisés, sauf le dérivé diéthylé qui est liquide.

Ce sont des composés neutres, insolubles dans les solutions d'alcalis et de carbonates alcalins. Leur point de fusion est notablement plus bas que celui du dérivé monoalcoylé-4 dont ils sont issus et leur solubilité dans les principaux solvants organiques généralement plus grande.

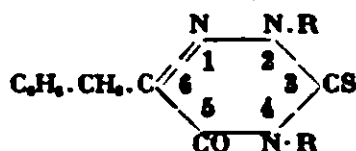
Oxydation. — Sous l'action ménagée du brome en milieu alcalin ou celle de l'iode en milieu alcalin, les dérivés dialcoylés-3.4 ne subissent aucune oxydation.

Hydrolyse. — Comme tous les dérivés S-alcoylés obtenus jusqu'alors, ces derniers subissent l'hydrolyse chlorhydrique. Cette propriété permet, du reste, de fixer leur constitution. En effet, sous l'action de l'acide chlorhydrique en milieu hydroalcoolique, les dérivés dialcoylés-3.4 sont transformés en dérivés monoalcoylés-4 de la dioxo-3.5 benzyl-6 triazine-1.2.4 en même temps qu'il y a libération d'une molécule d'alcoylmercaptan :



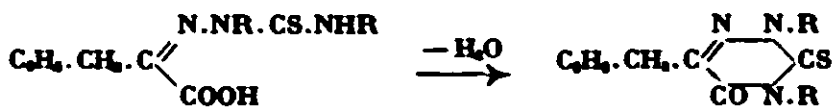
Ces dérivés monoalcoylés-4 de la dioxo-3.5 benzyl-6 triazine-4.2.4 sont identiques aux composés obtenus par J. Bougault (6) par action directe des halogénures d'alcoyle sur le dérivé sodé ou potassique de la dioxo-3.5 benzyl-6 triazine-1.2.4 en solution alcoolique.

3° Dérivés dialcoylés-2.4.

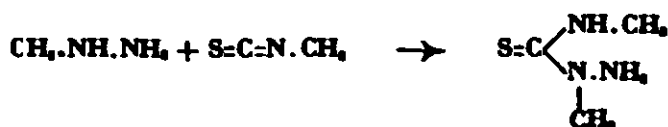


Préparation. — Étant donné les propriétés de cet hétérocycle, de tels composés ne peuvent s'obtenir par alcoylation des dérivés monoalcoylés-2 ou -4, puisque, dans les deux cas, le radical se fixe en 3 après thiolisation du soufre en 2.3 ou 3.4.

Seul le dérivé diméthylé-2.4 a été préparé; on l'obtient exclusivement par déshydratation de la diméthyl-2.4 thiosemicarbazone de l'acide phénylpyruvique :

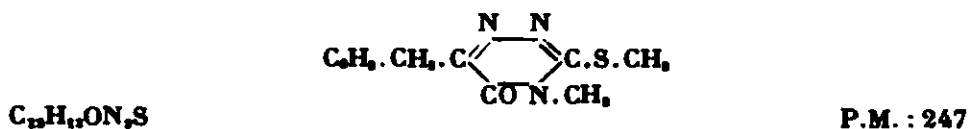


Parmi les deux dialcoyl-2.4 thiosemicarbazides utilisées, seule la diméthyl-2.4 thiosemicarbazide avait été préparée par Marckwald et Sedlaczek (7) (qui l'ont inexactement dénommée diméthyl-1.4 thiosemicarbazide), puis par Busch, Opfermann et Walther (8) en combinant la méthylhydrazine avec le méthylsénévoï en solution étherée (Marckwald et Sedlaczek) ou alcoolique (Busch, Opfermann et Walther) :



L'expérience montre que la réaction s'effectue en deux phases distinctes : du dérivé monobenzylé-2 de la dioxo-3.5 benzyl-6 triazine-1.2.4 et libération de benzylmercaptan (technique, p. 80).

Dérivé diméthylé-3.4 de la thiocto-3 ceto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4.



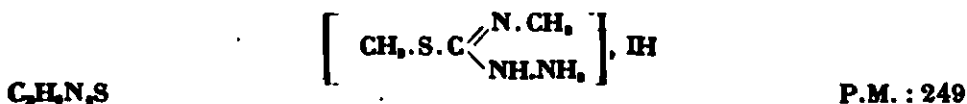
Préparation.

1° *Par alcoylation.* — Une solution de 1 g du dérivé monométhylé-4 de la thiocto-3 ceto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 dans 20 cm³ d'alcool méthylique à 98°-99° est neutralisée par addition de soude diluée en présence de phénolphthaléine, puis additionnée de 0,5 cm³ d'iodure de méthyle. On laisse en contact à froid pendant 2 heures et l'on ajoute successivement 40 cm³ d'eau distillée pour insolubiliser le dérivé diméthylé et X gouttes de lessive de soude à 33 0/0 pour maintenir en dissolution le dérivé monométhylé qui n'a pas subi l'alcoylation.

Le dérivé diméthylé-3.4 cristallise rapidement, souillé par une matière colorante jaune pâle. Purification par cristallisation dans l'alcool à 60°.

Il convient de ne pas effectuer l'alcoylation à chaud et de ne pas laisser en contact prolongé, sinon l'excès d'iodure de méthyle est saponifié et l'acide iodhydrique libéré hydrolyse le dérivé dialcoylé formé;

2° *Essai d'obtention à partir de la diméthyl-3.4 thiosemicarbazone de l'acide phénylpyruvique.* — a) Préparation de l'iodhydrate de diméthyl-3.4 thiosemicarbazide :



On fait dissoudre à chaud 1 g de méthyl-4 thiosemicarbazide dans 15 cm³ d'alcool à 95° et l'on ajoute immédiatement à la solution chaude 0,75 cm³ d'iodure de méthyle.

On recueille après quelques heures les cristaux qui se sont déposés, on les lave à l'alcool à 95° et on les sèche à l'étuve à 50°. Les rendements sont quantitatifs.

Composé cristallisé, fondant à 160°-5, très soluble dans l'eau, peu soluble à froid dans l'alcool à 95°.

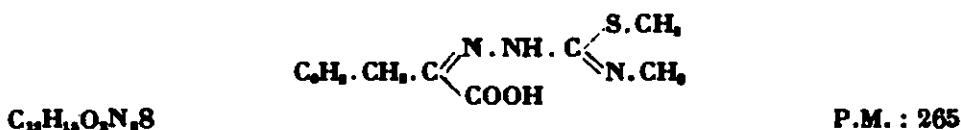
Divers iodhydrates de diméthyl-3.4 thiosemicarbazones ont été préparés par action de l'iodhydrate de diméthyl-3.4 thiosemicarbazide sur divers aldéhydes en milieu alcoolique :

Iodhydrates de diméthyl-3.4 thiosemicarbazones :

P. F.

- | | |
|--|----------|
| 1° De l'aldéhyde benzolique $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{S}$, IH..... | 162° |
| 2° De l'aldéhyde anisique $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ON}_2\text{S}$, IH..... | 139-140° |

b) Préparation de la diméthyl-3.4 thiosemicarbazone de l'acide phénylpyruvique :



On mélange une solution de 0,480 g d'iodhydrate de diméthyl-3.4 thiosemicarbazide dans 10 cm³ d'eau distillée avec une solution de 0,370 g de phénylpyruvate de sodium dans 20 cm³ du même solvant.

Après quelques minutes, on obtient un précipité jaune qu'on essore et qu'on lave à l'eau distillée.

Composé cristallisé, fondant à 154°-5, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool à 95° à chaud.

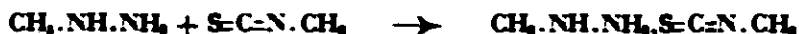
Poids moléculaire (par acidimétrie) :

Trouvé 267 Calculé 266.

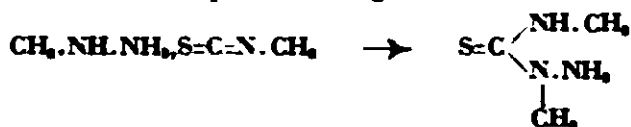
Analyse

Trouvé	C : 54,22; H : 5,85; N : 15,72; S : 11,92.
Calculé	C : 54,33; H : 5,65; N : 15,84; S : 12,07.

1° Combinaison de la méthylhydrazine et du méthylsénévol, vraisemblablement sous forme de méthyl-4 isosulfocyanate de méthylhydrazine :



2° Isomérisation du méthylisosulfocyanate de méthylhydrazine à l'état de diméthyl-2.4 thiosemicarbazide par chauffage :

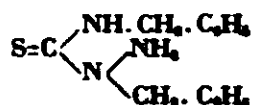


suivant un processus analogue à celui que nous avons mis en évidence dans la préparation des alcoyl-2 thiosemicarbazides (9).

Dans la préparation de la dibenzyl-2.4 thiosemicarbazide, il n'est pas possible de séparer ces deux phases : la dibenzyl-2.4 thiosemicarbazide précipite rapidement lorsqu'on mélange à froid, dans les conditions décrites dans la partie expérimentale, des solutions alcooliques de benzylsénévol et de benzylhydrazine, sans que l'on puisse observer le stade benzyl-4 isosulfocyanate de benzylhydrazine.

Par contre, si la combinaison de la diméthyl-2.4 thiosemicarbazide avec l'acide phénylpyruvique est aisée, il ne nous a pas été possible d'obtenir la dibenzyl-2.4 thiosemicarbazone de l'acide phénylpyruvique. Tout au plus, nous avons pu combiner, avec beaucoup de peine, la dibenzyl-2.4 thiosemicarbazide avec certains aldéhydes.

Il s'agit vraisemblablement d'un empêchement stérique dû à l'importance moléculaire du radical benzyle :



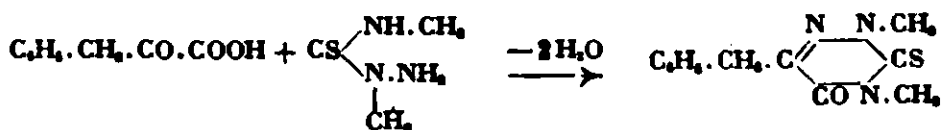
Nous n'avons pu décrire, dans cette série, que le composé diméthylé.

La préparation du dérivé diméthylé-2.4 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 s'effectue de la façon suivante :

Si l'on mélange une solution aqueuse de phénylpyruvate de sodium avec une solution acétique de diméthyl-2.4 thiosemicarbazide, on n'obtient, même après 24 heures, aucun précipité sensible. Il n'apparaît pas davantage lorsqu'on passe en milieu chlorhydrique.

Si l'on passe en milieu franchement alcalin, un abondant précipité se forme immédiatement, constitué par la diméthyl-2.4 thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4.

Il ne semble pas possible de séparer les deux stades de déshydratation :



Propriétés. — Le dérivé diméthylé-2.4 est un composé neutre, insoluble dans les solutions alcalines.

Il ne subit pas l'hydrolyse chlorhydrique.

Oxydation. — Le brome en milieu alcalin (3 molécules) transforme le dérivé dialcoylé-2.4 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 (1 molécule) en dérivé diacoylé-2.4 de la dioxo-3.5 benzyl-6 triazine-1.2.4 avec formation intermédiaire, comme pour les dérivés monoalcoylés-2 et 4, d'un dérivé sulfoné stable en milieu alcalin.

L'iode en milieu alcalin (3 molécules d'iode pour 1 molécule de dérivé dialcoylé-2.4) effectue la même réaction d'oxydation et suivant un processus identique (formation intermédiaire d'un dérivé sulfoné).

CARACTÈRES DIFFÉRENTIELS ET CARACTÈRES COMMUNS.

Caractères différentiels.

1° **Cyclisation.** — La cyclisation par déshydratation des thiosemicarbazones 2.3 et 2.4 disubstituées de l'acide phénylpyruvique permet d'obtenir les dérivés dialcoylés correspondants de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4.

— A la solution aqueuse d'iodhydrate de diméthyl-2.3 thiosemicarbazide obtenue à partir de 2,100 g de méthyl-2 thiosemicarbazide on ajoute 4,440 g de phénylpyruvate de sodium (1/50^e de molécule) dissous à chaud dans 60 cm³ d'eau distillée. Après 24 heures de contact, on sépare le précipité qui s'est formé. Ce composé fond à 116°; après purification par cristallisation dans l'alcool à 60°, ce point de fusion n'est pas modifié.

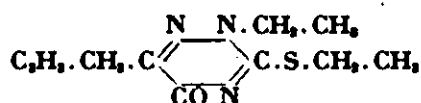
Ce composé a été identifié avec le dérivé diméthylé-2.3 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 précédemment obtenu.

Le stade diméthyl-2.3 thiosemicarbazone de l'acide phénylpyruvique n'a pu être saisi.

Propriétés. — Composé cristallisé, fondant à 116°,5, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool à 95° et l'acétone.

Hydrolyse. — Les acides forts, même dilués, provoquent à chaud l'hydrolyse du dérivé diméthylé-2.3 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4, avec formation du dérivé monométhylé-2 de la dioxo-3.5 benzyl-6 triazine-1.2.4 et libération de méthylmercaptan.

Dérivé diéthylé-2.3 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4.



$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{ON}_3\text{S}$

P.M. : 275

Préparation. — On fait dissoudre à chaud 2,470 g de dérivé monoéthylé-3 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 (1/100^e de molécule) dans 20 cm³ d'alcool à 95°; on neutralise en présence de phénolphtaléine par addition de lessive de soude à 33 0/0. On ajoute 0,8 cm³ d'iodure d'éthyle et l'on chauffe en tube scellé au bain-marie bouillant pendant 1 h. 1/2.

Après refroidissement, le contenu du tube est additionné d'eau distillée; le dérivé diéthylé-2.3 précipite à l'état huileux, souillé d'une petite quantité du dérivé monoalcoylé qui n'a pas réagi.

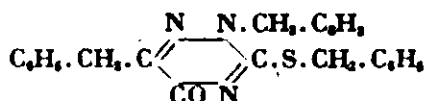
La liqueur laiteuse surnageante est alcalinisée pour dissoudre le dérivé monoalcoylé, décantée, puis acidifiée: le dérivé monoéthylé-3 précipite; il est recueilli, lavé, puis soumis dans les mêmes conditions que précédemment à une deuxième alcoylation qui est complète.

Le précipité huileux est dissous dans une petite quantité d'éther et la solution étherée desséchée par agitation avec du sulfate de sodium sec. Après filtration, le solvant est éliminé par évaporation à froid.

Propriétés. — Liquide huileux, jaune.

Hydrolyse. — Les acides forts, même dilués, provoquent à chaud l'hydrolyse du dérivé diéthylé-2.3 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 avec formation du dérivé monoéthylé-2 de la dioxo-3.5 benzyl-6 triazine-1.2.4 et libération d'éthylmercaptan.

Dérivé dibenzylé-2.3 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4.



$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{ON}_3\text{S}$

P.M. : 399

Préparation. — 15 g de dérivé monobenzylé-3 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 sont dissous dans 100 cm³ d'alcool à 95°. La solution neutralisée en présence de phénolphtaléine par addition de lessive de soude à 33 0/0 est additionnée de 5 cm³ de chlorure de benzyle, puis chauffée pendant 3 heures au bain-marie bouillant dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. On laisse refroidir et on verse la solution dans 20 cm³ d'eau distillée. La masse visqueuse qui se rassemble au fond du vase est traitée à plusieurs reprises par un léger excès de soude diluée pour dissoudre le dérivé monobenzylé-3 qui n'a pas réagi. Le produit visqueux résiduel est dissous à chaud dans l'alcool à 95° et maintenu à la glacière pendant deux jours.

On obtient de gros cristaux qu'on lave à l'alcool à 95° et qu'on sèche à l'étuve à 50°.

Propriétés. — Composé cristallisé, fondant à 106°, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool à 95° et l'acétone.

Hydrolyse. — Les acides forts, même dilués, provoquent à chaud l'hydrolyse du dérivé dibenzylé-2.3 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 avec formation

c) *Essai de cyclisation de la diméthyl-3.4 thiosemicarbazone de l'acide phénylpyruvique.* — Par chauffage prolongé (2 heures) de la solution alcaline de la diméthyl-3.4 thiosemicarbazone de l'acide phénylpyruvique, on n'a pu réaliser la cyclisation. On retrouve en solution la totalité de la thiosemicarbazone engagée.

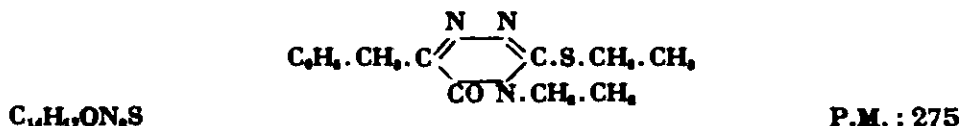
Propriétés. — Composé cristallisé, fondant à 112°, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool à 95° et l'acétone.

Hydrolyse. — Les acides forts, même dilués, provoquent l'hydrolyse du dérivé diméthylé-3.4 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 avec formation du dérivé monométhylé-4 de la dioxo-3.5 benzyl-6 triazine-1.2.4 et libération de méthylmercaptan, comme le montre l'expérience suivante :

On fait dissoudre à chaud 0,900 g de dérivé diméthylé-3.4 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 dans 30 cm³ d'alcool à 95°. On ajoute 1 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et l'on abandonne sans chauffer pendant 4 heures. Le liquide est ensuite additionné de 30 cm³ d'eau distillée.

Il se forme un précipité abondant; ce dernier est essoré, lavé à l'eau distillée, puis à l'éther pour éliminer le méthylmercaptan; il est enfin desséché à l'étuve à 50°. Le composé, qui fond à 150°, a été identifié (épreuve du point de fusion du mélange) avec le dérivé monométhylé-4 de la dioxo-3.5 benzyl-6 triazine-1.2.4 préparé par J. Bougault (10).

Dérivé diéthylé-3.4 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4.



Préparation. — On fait dissoudre 1,500 g du dérivé monoéthylé-4 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 dans 20 cm³ d'alcool à 95°. Après neutralisation au moyen de soude diluée en présence de phénolphthaléine, on ajoute 0,5 cm³ d'iodure d'éthyle. On laisse en contact à froid pendant 1 h. 1/2, on filtre et on ajoute successivement 40 cm³ d'eau distillée pour précipiter le dérivé diéthylé-3.4 et 10 gouttes de lessive de soude à 33 0/0, pour maintenir en dissolution le dérivé monoéthylé-4 qui n'a pas subi l'alcoylation.

Il se forme un précipité jaune huileux que l'on recueille après 12 heures et que l'on purifie par dissolution à chaud dans l'alcool à 60°.

Propriétés. — Composé liquide.

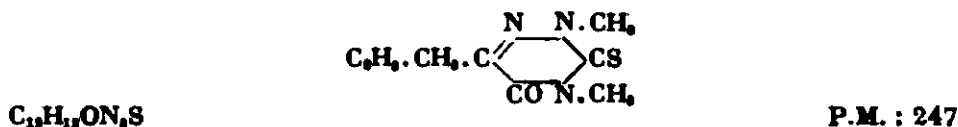
Hydrolyse. — Les acides forts, même dilués, provoquent à chaud l'hydrolyse du dérivé diéthylé-3.4 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 avec formation du dérivé monoéthylé-4 de la dioxo-3.5 benzyl-6 triazine-1.2.4 et libération d'éthylmercaptan, comme le montre l'expérience suivante :

On fait dissoudre 0,500 g de dérivé diéthylé-3.4 dans 20 cm³ d'alcool à 60°. On ajoute 1 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et l'on chauffe à l'ébullition pendant quelques minutes. On ajoute alors 40 cm³ d'eau distillée, puis de la soude normale jusqu'à virage de la phénolphthaléine.

On épuise à l'éther pour éliminer l'éthylmercaptan et l'on ajoute un léger excès d'acide chlorhydrique dilué à la solution aqueuse.

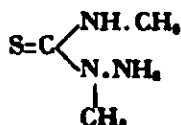
Le précipité cristallin obtenu est essoré, lavé à l'eau distillée, puis desséché à l'étuve à 50°. Ce composé, qui fond à 117°, a été identifié (épreuve du point de fusion du mélange), avec le dérivé monoéthylé-4 de la dioxo-3.5 benzyl-6 triazine-1.2.4 préparé par J. Bougault (1).

Dérivé diméthylé-2.4 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4.



Préparation.

a) *Préparation de la diméthyl-2.4 thiosemicarbazide.*



Une solution de 1,290 g de sulfate de méthylhydrazine (1/1000^e de molécule) dans 15 cm³ d'alcool méthylique à 98°-99°, est additionnée d'une solution enviro

3 N de potasse dans le même solvant jusqu'à virage de la phénolphtaléine. On refroidit le liquide dans un mélange de glace et de sel marin pour rendre plus insoluble le sulfate de potassium formé; on filtre et on verse dans le filtrat une solution de 0,730 g de méthylsènevol (1/100^e de molécule) dans 5 cm³ d'alcool méthylique à 98°-99°.

On chauffe dans un petit ballon muni d'un réfrigérant ascendant pendant 1 demi-heure pour isomériser le méthylisocyanate de méthylhydrazine (alors que l'isomérisation est immédiate dans le cas de la dibenzyl-2.4 thiosemicarbazide), on réduit à 5 cm³ pour achever l'isomérisation et on laisse refroidir: la diméthyl-2.4 thiosemicarbazide précipite par refroidissement à l'état pur.

On recueille le précipité dans un entonnoir de Buchner, on lave à l'éther et on sèche à l'étuve à 50°.

Propriétés. — Composé cristallisé, fondant à 116°5, facilement soluble à chaud dans l'alcool méthylique et éthylique, difficilement soluble à froid dans ces solvants, peu soluble dans l'éther.

b) **Préparation du dérivé diméthylé-2.4 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4.** — 0,385 g de diméthyl-2.4 thiosemicarbazide sont dissous dans un mélange de 2 cm³ d'eau distillée et 1 cm³ d'acide acétique; on ajoute ensuite une solution de 0,610 g de phénylpyruvate de sodium dans 15 cm³ d'eau distillée. On n'observe aucun précipité après 24 heures, même si l'on acidifie la solution par addition d'un léger excès d'acide chlorhydrique.

Par contre, on constate la formation d'un abondant précipité si l'on passe en milieu franchement alcalin par addition de soude diluée.

Le précipité est recueilli dans un entonnoir de Buchner, et lavé avec le minimum d'eau distillée jusqu'à ce que les eaux de lavage ne présentent plus aucune réaction alcaline. Dessiccation à l'étuve à 50°.

Le composé obtenu est bien le dérivé diméthylé-2.4 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 et non la diméthyl-2.4 thiosemicarbazone de l'acide phénylpyruvique. La cyclisation de ce dernier composé est immédiate, de telle sorte qu'il n'est pas possible de séparer les deux stades de déshydratation.

Propriétés. — Composé cristallisé, fondant à 83°, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool à 95° et l'acétone.

Analyses :

Trouvé C: 58,12; H: 5,40; N: 16,85; S: 12,84

Calculé C: 58,29; H: 5,26; N: 17,00; S: 12,95 (pour C₁₇H₁₅ON₃S).

Oxydation. — L'oxydation au moyen du brome en milieu alcalin et de l'iode en milieu alcalin est effectuée suivant les mêmes techniques précédemment décrites (oxydation du dérivé monobenzylé-3, p. 76).

Le dérivé cristallisé obtenu fond à 95°-96°. Il ne renferme pas de soufre. Il est identique au dérivé diméthylé-2.4 de la dioxo-3.5 benzyl-6 triazine-1.2.4 (épreuve du point de fusion du mélange) obtenu par J. Bougault.

(1) Bull. Soc. chim. 1944, [5] 11, 249, 256 et 273. — (2) E. CATTELAIN, *Comptes rendus*, 1939, 208, 1912. — (3) E. CATTELAIN, *Comptes rendus*, 1941, 213, 308. — (4) E. CATTELAIN, *Comptes rendus*, 1940, 210, 763. — (5) M. FREUND et T. PARADIES, *loc. cit.* — (6) J. BOUGAULT, *Ann. Chim.*, 1916 (9), 5, 323. — (7) W. MARCKWALD et E. SEDLACZEK, *Ber. d. chem. Gesell.*, 1896, 29, 2920. — (8) M. BUSCH, E. OFFERMANN et H. WALTHER, *Ber. d. chem. Gesell.*, 1904, 37, 2318. — (9) E. CATTELAIN, *Comptes rendus*, 1939, 209, 799. — (10) J. BOUGAULT, *Ann. Chim.*, 1916 (9), 8, 335. — (11) J. BOUGAULT, *Ann. Chim.*, 1916 (9), 1, 337.

(Faculté de Pharmacie de Paris,
Laboratoire du professeur Bougault.)

N° 2. — Contribution à l'étude des as-triazines: sur quelques propriétés nouvelles de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4; par M. Eugène CATTELAIN (28.11.43).

CINQUIÈME MÉMOIRE (1).

Action du brome en milieu alcalin, de l'iode en milieu neutre et alcalin et des sels cuivriques sur la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 (benzylsulfoxytriazine).

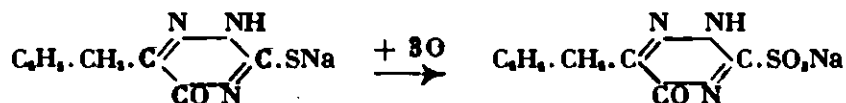
PARTIE THÉORIQUE.

1° Action du brome.

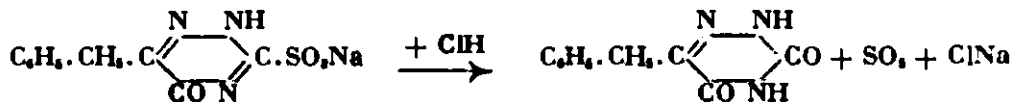
La thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 subit, sous l'action du brome en milieu alcalin, deux oxydations successives :

a) *Première oxydation.*

Action de trois molécules de brome sur une molécule de thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 : formation d'un dérivé sulfoné, le soufre réagissant sous forme thiolique :



Ce composé est stable en milieu alcalin. Par addition d'un acide fort (chlorhydrique ou sulfurique) à la solution alcaline, il y a précipitation de dioxo-3.5 benzyl-6 triazine-1.2.4 et dégagement d'anhydride sulfureux :

b) *Deuxième oxydation.*

Action d'un grand excès de brome : formation d' α -dibromo β -phénylpropionamide $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{CONH}_2$, l'oxydation étant accompagnée d'une bromuration.

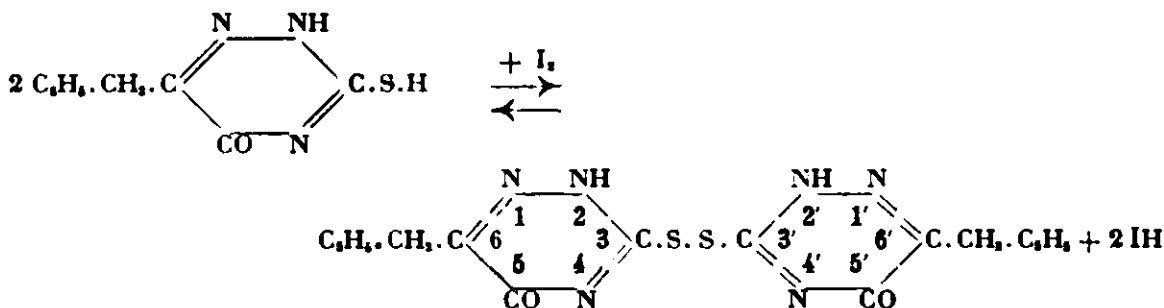
Si l'oxydation est effectuée en présence de phénolphthaléine, on constate que la décoloration de l'indicateur se produit dès que la première oxydation est achevée, c'est-à-dire lorsqu'on a mis en jeu 6 atomes de brome, donc 3 atomes d'oxygène, pour une molécule de thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4, ce qui permet un dosage volumétrique très précis de ce composé, au moyen d'une solution titrée d'hypobromite de sodium (1).

2° *Action de l'iode.*

L'action de l'iode sur la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 varie suivant que l'on ajoute ou non un excès d'halogène et que l'on opère en milieu neutre ou en milieu alcalin (2).

a) *Action ménagée de l'iode en milieu neutre.*

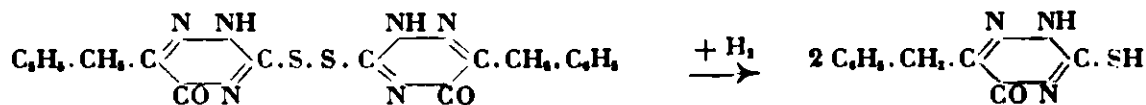
Une molécule d'iode réagit sur deux molécules du sel de sodium de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 en solution aqueuse : on observe la formation d'un précipité de benzyl-6 céto-5 triazine-1.2.4 dithio-3.3' benzyl-6' céto-5' triazine-1'.2'.4'.



Ce composé est blanc jaunâtre, amorphe, et s'altère au contact de l'air :

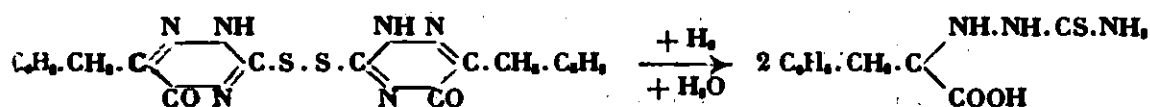
a) Contrairement à la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4, il ne réduit pas le réactif de Nessler ni les sels cuivriques ;

b) Sous l'action des réducteurs (sulfure d'ammonium, bisulfite de sodium) il y a retour à la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 :



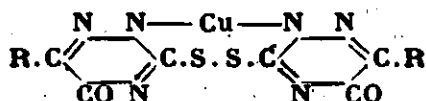
c) L'action de l'amalgame de sodium est plus profonde ; il y a à la fois hydrogénation et ouverture du cycle par hydratation et l'on aboutit, comme avec la thio-

céto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4, à l'acide α -thiosemicarbazido β -phénylpropionique :

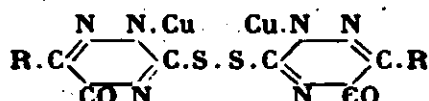


d) La benzyl-6 céto-5 triazine-1.2.4 dithio-3.3' benzyl-6' céto-5' triazine-1'.2'.4' est diacide, titrable en présence de phénolphtaléine;

e) Elle donne avec le sulfate cuivrique un précipité de *sel cuivrique vert* :



et avec le chlorure cuivreux un précipité de *sel cuivreux jaune* :

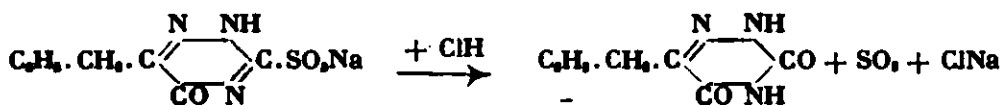


f) Fraîchement préparée, la benzyl-6 céto-5 triazine-1.2.4 dithio-3.3' benzyl-6' céto-5' triazine-1'.2'.4' agit sur l'iodure de potassium en milieu acide en libérant de l'iode et en régénérant la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4, suivant une réaction inverse de celle qui lui a donné naissance et d'une façon analogue aux composés présentant un enchaînement de soufre semblable : glutathion, acide dithioglycolique, etc.

Ces trois faits : 1° Utilisation d'un atome d'iode par molécule de thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 (perte d'un atome d'hydrogène par molécule); 2° absence de pouvoir réducteur vis-à-vis du réactif de Nessler et des sels cuivriques (blocage de l'atome de soufre); 3° action des réducteurs (retour à la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4) semblent justifier la formule proposée.

b) Action d'un excès d'iode en milieu alcalin.

Trois molécules d'iode réagissent sur une molécule du sel de sodium de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4; l'action oxydante est plus profonde; il y a formation intermédiaire d'un dérivé sulfoné stable en milieu alcalin et décomposable par addition d'un acide fort à la solution alcaline avec précipitation de dioxo-3.5 benzyl-6 triazine-1.2.4 et dégagement d'anhydride sulfureux :



Dans ces conditions, l'action de l'iode est comparable à celle du brome, mais elle se limite à la production de dioxo-3.5 benzyl-6 triazine-1.2.4, le brome attaquant cette dernière pour la transformer en α -dibromo β -phénylpropionamide :



3° Action des sels cuivriques (3).

A. Godfrin (4) signala, en 1939, l'action du sulfate cuivrique sur les thiocéto-3 céto-5 aicoyl-6 triazines-1.2.4 et montra que la combinaison résultante était précédée d'une réduction amenant le sel cuivrique à l'état cuivreux. L'action ménagée de l'iode en milieu neutre sur la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 nous a permis d'en élucider le mécanisme.

En effet, le sel cuivreux obtenu à partir de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 et du sulfate cuivrique en quantités équimoléculaires est identique à celui obtenu à partir de la benzyl-6 céto-5 triazine-1.2.4 dithio-3.3' benzyl-6' céto-5' triazine-1'.2'.4' et du chlorure cuivreux.

Ce fait montre bien que la réduction du sel cuivrique correspond à une oxydation de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 l'amenant à l'état de benzyl-6 céto-5 triazine-1.2.4 dithio-3.3' benzyl-6' céto-5' triazine-1'.2'.4'. Le sulfate cuivrique agit donc comme l'iode en milieu neutre.

Lorsqu'on mélange des solutions aqueuses de sulfate cuivrique et du sel de sodium de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 trois cas peuvent se présenter :

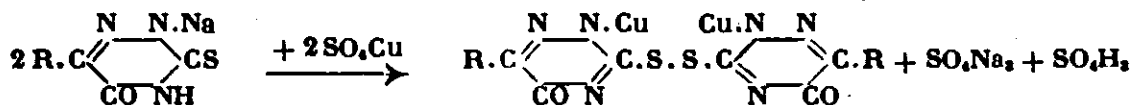
- 1° Le mélange renferme un excès du composé triazinique;
- 2° Le mélange renferme un excès de sulfate cuivrique;
- 3° Le mélange renferme en quantités équimoléculaires le composé triazinique et le sulfate cuivrique.

PREMIER CAS. — *Le mélange renferme un excès de thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4.* — Une partie seulement du composé triazinique passe à l'état de benzyl-6 céto-5 triazine-1.2.4 dithio-3.3' benzyl-6' céto-5' triazine-1'.2'.4'; l'ion cuivrique étant intégralement transformé en ion cuivreux, le précipité est un mélange des dérivés cuivreux de la benzyl-6 céto-5 triazine-1.2.4 dithio-3.3' benzyl-6' céto-5' triazine-1'.2'.4' et de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4.

En opérant dans ces conditions, il est naturel, comme l'a constaté Godfrin, d'obtenir des précipités ayant une teneur en cuivre constante. Il ne s'agit pourtant pas d'un précipité de composition définie, mais d'un mélange, suivant la loi d'action des masses, de deux composés cuivreux de composition très voisine.

DEUXIÈME CAS. — *Le mélange renferme un excès de sulfate cuivrique.* — Une partie seulement du sel cuivrique est réduit; la totalité du composé triazinique passe à l'état de benzyl-6 céto-5 triazine-1.2.4 dithio-3.3' benzyl-6' céto-5' triazine-1'.2'.4' et le précipité est constitué par un mélange des dérivés cuivreux et cuivrique de ce composé.

TROISIÈME CAS. — *Le mélange renferme en quantités équimoléculaires la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 et le sulfate cuivrique.* — Le sel cuivrique est intégralement transformé en sel cuivreux de la benzyl-6 céto-5 triazine-1.2.4 dithio-3.3' benzyl-6' céto-5' triazine-1'.2'.4' :



PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1° Action du brome en milieu alcalin : dosage bromométrique.

Principe.

Transformation de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 en dioxo-3.5 benzyl-6 triazine-1.2.4 au moyen d'une solution diluée d'hypobromite de sodium en présence de phénolphtaléine. L'oxydation d'une molécule du composé triazinique met en jeu 3 atomes d'oxygène, donc 6 atomes de brome; la décoloration de l'indicateur marque la fin de la réaction.

Technique.

1° *Titrage de la solution d'hypobromite de sodium.* — A 90 cm³ de solution d'hypobromite de sodium (formule de Fleury) (5) on ajoute une quantité suffisante d'eau pour obtenir un volume de 200 cm³. On détermine ensuite par iodométrie la teneur en brome de la solution.

A 5 cm³ de solution d'hypobromite de sodium, on ajoute 10 cm³ de solution d'iodure de potassium à 10 0/0 et 10 cm³ d'acide chlorhydrique dilué à 25 0/0. On dose l'iode libéré avec une solution N/10 d'hyposulfite de sodium en présence d'empois d'amidon comme indicateur.

1 cm³ de la solution N/10 d'hyposulfite de sodium correspond à 0,008 g de brome.

2° *Titrage de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4.* — On fait dissoudre à chaud 0,200 g à 0,450 g de thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 dans une quantité suffisante d'alcool à 95°. Par addition d'eau distillée on précipite ensuite le composé triazinique qui se trouve ainsi à l'état de microcristaux facilement solubles dans la soude diluée dont on effectue l'addition jusqu'à virage très franc de la phénolphtaléine.

On ajoute alors la solution titrée d'hypobromite de sodium jusqu'à décoloration de la liqueur. On vérifie que l'addition de quelques gouttes de cet indicateur ne produit aucune recoloration de la solution.

Calcul.

Le tableau suivant indique les résultats des trois dosages effectués à partir de thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 purifiée par plusieurs cristallisations à chaud dans l'alcool à 70°. On a utilisé une solution diluée d'hypobromite de sodium

renfermant 0,0552 g de brome par cm³; 480 g de brome (6 × 80) étant nécessaires pour oxyder une molécule de composé triazinique, soit 219 g, 1 cm³ de la solution titrée d'hypobromite de sodium oxydera donc $\frac{219 \times 0,0552}{480} = 0 \text{ g } 0252$ de thio-céto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4.

Essai	Thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4		Solution titrée d'hypobromite de sodium
	pesée	trouvée	
1	0,203	0,202	8 cm ³
2	0,326	0,327	13 cm ³
3	0,405	0,403	16 cm ³

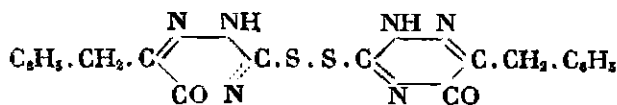
2^e Action de l'iode.

On a étudié l'action de l'iode sur la thio-céto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 :

- 1^o En milieu neutre avec emploi ménagé d'iode;
- 2^o En milieu alcalin avec emploi d'un excès d'iode.

a) Action ménagée de l'iode en milieu neutre.

Il y a formation de benzyl-6 céto-5 triazine-1.2.4 dithio-3.3' benzyl-6' céto-5' triazine-1'.2'.4' :



$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4\text{S}_2$

P.M. : 436

2,190 g de thio-céto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 (1/100 molécule) sont dissous à chaud dans une quantité suffisante d'alcool à 95°. On précipite ensuite par addition d'eau distillée le composé triazinique à l'état de microcristaux facilement attaquables par la soude diluée.

On ajoute alors 10 cm³ d'une solution normale de soude, c'est-à-dire la quantité strictement nécessaire pour dissoudre le précipité et faire virer le phénolphtaléine et enfin 100 cm³ de solution d'iode N/10.

Le précipité est recueilli dans un entonnoir de Buchner et lavé rapidement en raison de sa facilité d'oxydation, d'abord à l'eau distillée, jusqu'à réaction négative à l'empois d'amidon, puis à l'alcool à 95°; il est ensuite desséché à l'étuve à 50°.

Propriétés. — Composé amorphe, blanc jaunâtre, fondant à 172°,5, s'altérant lentement au contact de l'air, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, soluble dans les alcalis dilués.

Action des acides forts. — La benzyl-6 céto-5 triazine-1.2.4 dithio-3.3' benzyl-6' céto-5' triazine-1'.2'.4', contrairement aux dérivés monoalcoylés-3 et dialcoylés-2.3 et 3.4 de la thio-céto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4, n'est pas hydrolysée par ébullition avec de l'acide chlorhydrique en milieu hydroalcoolique.

Action des réducteurs. — Sous l'action des réducteurs (sulfure d'ammonium, bisulfite de sodium et acide chlorhydrique ou sulfurique) il y a régénération de la thio-céto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4.

a) *Sulfure d'ammonium.* — On prend 0,500 g de benzyl-6 céto-5 triazine-1.2.4 dithio-3.3' benzyl-6' céto-5' triazine-1'.2'.4' que l'on délaie dans 20 cm³ d'eau distillée. Après dissolution par addition d'une solution diluée de soude jusqu'à virage de la phénolphtaléine, on ajoute un léger excès d'une solution incolore et fraîchement préparée de sulfure d'ammonium. On laisse en contact pendant 5 minutes et l'on acidule par addition d'acide acétique à 10 0/0.

Le précipité est essoré, puis purifié par cristallisation à chaud dans l'alcool à 70°. La thio-céto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 qui précipite à l'état cristallin par refroidissement a été identifiée par son point de fusion (194°) et son poids moléculaire (détermination par acidimétrie);

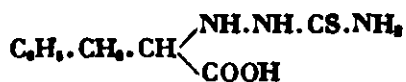
b) *Bisulfite de sodium.* — 0,500 g de benzyl-6 céto-5 triazine-1.2.4 dithio-3.3' benzyl-6' céto-5' triazine-1'.2'.4' sont dissous dans 6 cm³ d'alcool à 95°. On ajoute 1 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et l'on porte à l'ébullition; on ne constate aucun dégagement d'hydrogène sulfuré. On ajoute alors goutte à goutte 1 cm³ de solution de bisulfite de sodium (d. : 1,32); on maintient à l'ébullition jusqu'à cessation de dégagement de gaz sulfureux, on laisse refroidir et on verse dans un excès d'eau distillée.

Le précipité obtenu est essoré et purifié par cristallisation dans l'alcool à 60° à chaud pour éliminer la petite quantité de benzyl-6 céto-5 triazine-1.2.4 dithio-3.3' benzyl-6' céto-5' triazine-1'.2'.4' qui n'a pas été réduite. La thio-céto-3 céto-5

benzyl-6 triazine-1.2.4 qui précipite par refroidissement à l'état cristallin a été identifié par son point de fusion (194°) et son poids moléculaire (détermination par acidimétrie).

Hydrogénation. — On prend 1 g de benzyl-6 ceto-5 triazine-1.2.4 dithio-3.3' benzyl-6' ceto-5' triazine-1'.2'.4' que l'on délaie dans 50 cm³ d'eau distillée et l'on ajoute 25 g d'amalgame de sodium à 3 0/0. L'hydrogénation s'effectue entièrement à froid; lorsqu'elle est terminée, on filtre la solution séparée du mercure et l'on ajoute au filtrat un léger excès d'acide chlorhydrique dilué.

Le précipité obtenu est essoré et purifié par cristallisation à chaud dans l'alcool à 60°. Ce composé (P. F. 198°) a été identifié avec l'acide α -(thiosemicarbazido) β -phénylpropionique.



obtenu par L. Popovici (6) en hydrogénant la thioceto-3 ceto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 par le même agent d'hydrogénation.

b) Action d'un excès d'iode en milieu alcalin.

Il y a formation de dioxo-3.5 benzyl-6 triazine-1.2.4 avec formation intermédiaire d'un dérivé sulfoné stable en milieu alcalin.

On fait dissoudre 1 g de thioceto-3 ceto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 dans 20 cm³ d'une solution de carbonate de sodium anhydre à 20 0/0 et l'on ajoute 40 cm³ de solution normale d'iode. On laisse en contact pendant 24 heures, puis on élimine l'excès d'iode par addition de quelques gouttes d'une solution diluée d'hydrate d'hydrazine (et non d'hyposulfite de sodium, afin de ne pas introduire de soufre ultérieurement).

On ajoute enfin un léger excès d'iode chlorhydrique à 50 0/0. Il se produit un abondant dégagement de gaz sulfureux; le précipité obtenu, lavé à l'eau distillée, puis séché, fond à 208°. Il est constitué par de la dioxo-3.5 benzyl-6 triazine-1.2.4 à l'état pur.

3° Action du sulfate cuivrique.

a) *Sur la thioceto-3 ceto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4.* — Si l'on ajoute un excès d'une solution aqueuse de sulfate cuivrique à une solution du dérivé sodique du composé triazinique, une partie du sel cuivrique est réduit à l'état de sel cuivreux; la totalité de la thioceto-3 ceto-5 benzyi-6 triazine-1.2.4 est transformée en benzyl-6 ceto-5 triazine-1.2.4 dithio-3.3' benzyl-6' ceto-5' triazine-1'.2'.4' qui précipite à l'état de dérivés cuivreux et cuivrique en même temps que la solution devient acide.

On prépare trois solutions alcalines de thioceto-3 ceto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 renfermant la même quantité de ce composé.

On pèse 0,288 g de thioceto-3 ceto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 que l'on fait dissoudre dans la quantité de soude N/10 soit 13 cm³ dont on ajoute un excès de 10 cm³ pour neutraliser l'acide sulfurique libéré ultérieurement.

On ajoute alors, dans chaque solution, un excès de solution titré de sulfate cuivrique (1 cm³ = 0,0129 g Cu), soit : 7 cm³ (solution 1) 14 cm³ (solution 2) et 21 cm³ (solution 3).

On observe la réduction du sel cuivrique à l'état de sel cuivreux et la formation d'un précipité jaune verdâtre qui est le dérivé cuivreux de la benzyl-6 ceto-5 triazine-1.2.4 dithio-3.3' benzyl-6' ceto-5' triazine-1'.2'.4' dont les premières portions se redissolvent dans un excès d'alcali si l'addition de la solution de sulfate cuivrique est effectuée goutte à goutte. En outre, la solution devient légèrement acide.

On sépare par filtration les précipités des liqueurs 1 et 2 et l'on réunit aux filtrats les eaux de lavage.

On titre dans chaque filtrat le cuivre résiduel par la méthode iodométrique de De Haen (7). Le même titrage est effectué sur la liqueur 3; en raison de sa richesse plus élevée en cuivre, le filtrat est complété à 200 cm³ avec de l'eau distillée et le titrage effectué sur 50 cm³.

Les résultats obtenus sont les suivants :

Essai	S ₂ O ₃ Na, N/10	Cu résiduel	Cu total introduit	Cu fixé	Cu théorique	
					Cu+	Cu++
N° 1	2,8 cm ³	0,0177	0,0129 × 7 = 0,0903	0,0626	0,082	0,041
N° 2	16 cm ³	0,1016	0,0129 × 14 = 0,1806	0,0795	0,082	0,041
N° 3	7,9 cm ³	0,2006	0,0129 × 21 = 0,2709	0,0703	0,082	0,041

Ils ont une valeur comparative et montrent bien que, dans les conditions opératoires, il se forme un mélange des dérivés cuivreux et cuivrique de la benzyl-6 céto-5 triazine-1.2.4 dithio-3.3' benzyl-6' céto-5' triazine-1'.2'.4', dont les proportions dépendent principalement :

1° *De la vitesse d'adjonction de la solution de sulfate cuivrique.* Si l'addition est effectuée goutte à goutte, il y a plus de cuivre fixé à l'état cuivrique; en effet, le milieu étant alcalin au début du dosage la benzyl-6 céto-5 triazine-1.2.4 dithio-3.3' benzyl-6' céto-5' triazine-1'.2'.4' dissoute fournit un dérivé cuivrique; si l'addition est effectuée rapidement le cuivre est surtout fixé à l'état cuivreux combiné avec la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4;

2° *De l'excès de sel cuivrique utilisé,* en vertu de la loi d'action de masse.

b) *Sur la benzyl-6 céto-5 triazine-1.2.4 dithio-3.3' benzyl-6' céto-5' triazine-1'.2'.4'.*
— Il y a formation du dérivé cuivrique de ce composé :

On prépare trois solutions de benzyl-6 céto-5 triazine-1.2.4 dithio-3.3' benzyl-6' céto-5' triazine-1'.2'.4' renfermant la même quantité de ce composé.

On pèse 0,360 g de benzyl-6 céto-5 triazine-1.2.4 dithio-3.3' benzyl-6' céto-5' triazine-1'.2'.4' que l'on délaie dans 20 cm³ d'eau distillée. Après dissolution par addition de soude normale jusqu'à virage de la phénolphthaleïne, on complète à 50 cm³ avec de l'eau distillée.

On ajoute à chaque solution un léger excès d'une solution titrée de sulfate cuivrique (1 cm³ = 0,0129 g Cu) soit : 8 cm³ (solution 1), 10 cm³ (solution 2) et 12 cm³ (solution 3).

Après agitation, le précipité vert foncé qui se forme immédiatement et la liqueur surnageante sont transvasés dans une fiole jaugée de 100 cm³. On complète à 100 cm³ avec de l'eau distillée.

Après mélange, puis filtration, on effectue le dosage du cuivre résiduel sur 50 cm³ de filtrat, en utilisant la méthode iodométrique de De Haen.

Les résultats obtenus ont été les suivants :

Essai	S ₂ O ₃ Na, N/10	Cu résiduel	Cu total introduit	Cu fixé	Cu théorique
N° 1	3,9 cm ³	0,0495	0,1032	0,053	0,0524
N° 2	6 cm ³	0,0762	0,129	0,0528	0,0524
N° 3	8,1 cm ³	0,1028	1,1548	0,052	0,0524

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1944 [5], 11, 249, 256, 273 et 1945, 12, 39. — (2) E. CATTELAIN, *Ann. Chim. anal.*, 1942 (4), 21, 150. — (3) E. CATTELAIN, *Comptes rendus*, 1942, 215 (en impression). — (4) E. CATTELAIN, *Comptes rendus*, 1942, 215 (en impression). — (5) GODFRIN A., *loc. cit.*, p. 40. — (6) P. FLEURY, *loc. cit.* — (7) L. POPOVICI, *Ann. Chim.*, 1932 (10), 18, 218. — (8) E. DE HAEN, *Liebigs Ann.*, 1854, 21, 237.

(Faculté de Pharmacie de Paris,
Laboratoire du professeur Bougault.)

N° 3. — Contribution à l'étude des as-triazines : sur quelques propriétés nouvelles de la dioxo-3.5 benzyl-6 triazine-1.2.4; par M. Eugène CATTELAIN (28.11.43).

SIXIÈME MÉMOIRE (1).

Préparation des dérivés monoalcoylés-2, du dérivé acétylé et des produits d'hydrogénation des dérivés dialcoylés-2.4 de la dioxo-3.5 benzyl-6 triazine-1.2.4 (benzylodioxy-triazine).

PARTIE THÉORIQUE.

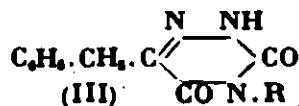
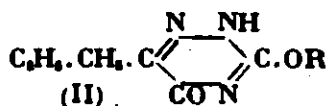
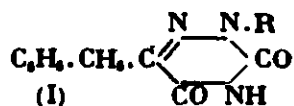
L'étude de la dioxo-3.5 benzyl-6 triazine-1.2.4 a été poursuivie dans la mesure où se manifestait sa parenté avec la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4. C'est ainsi que nous avons préparé (2) une nouvelle série de dérivés monoalcoylés de la dioxo-3.5 benzyl-6 triazine-1.2.4, les dérivés monoalcoylés-2, à partir des dérivés dialcoylés-2.3 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4.

Nous avons, en outre, identifié les dérivés dialcoylés-2.4 obtenus par alcoylation des dérivés monoalcoylés-2 avec ceux obtenus par J. Bougault par alcoylation des dérivés monoalcoylés-4.

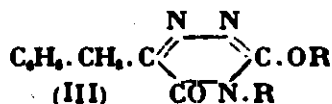
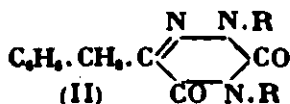
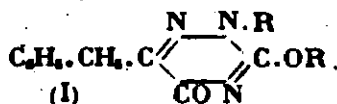
De plus, précisant quelques propriétés de cet hétérocycle, nous avons préparé le dérivé monoacétylé et les produits d'hydrogénation des dérivés dialcoylés-2.4.

1° *Dérivés monoalcoylés de la dioxo-3.5 benzyl-6 triazine-1.2.4.*

On peut prévoir pour les dérivés monoalcoylés de la dioxo-3.5 benzyl-6 triazine-1.2.4 trois isomères de position :

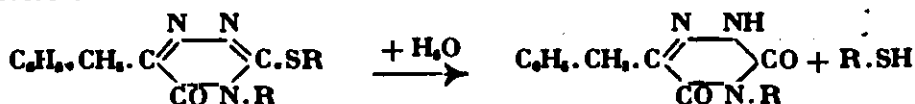


et, pour les dérivés dialcoylés, trois isomères de position :

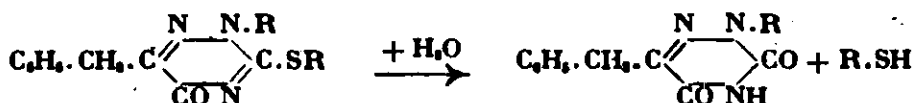


Parmi les trois types de dérivés monoalcoylés isomères théoriquement possibles, deux sont maintenant connus :

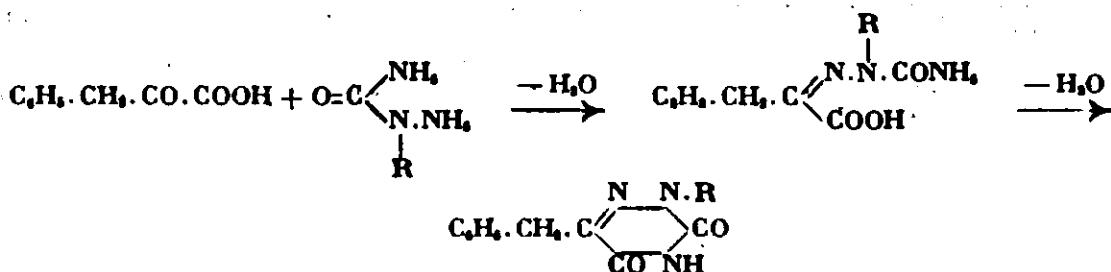
1° *Les dérivés monoalcoylés-4*, que J. Bougault (3) obtint par alcoylation de la dioxo-3.5 benzyl-6 triazine-1.2.4. Nous avons obtenu ces mêmes composés par hydrolyse chlorhydrique des dérivés dialcoylés-3,4 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 :



2° *Les dérivés monoalcoylés-2*, que nous avons préparés par hydrolyse chlorhydrique des dérivés dialcoylés-2.3 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 :

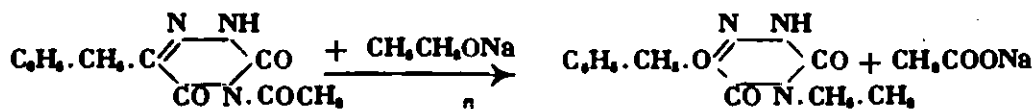


Il a été possible, d'autre part, d'effectuer la synthèse de ces composés à partir des semicarbazides-2 substituées et de l'acide phénylpyruvique :

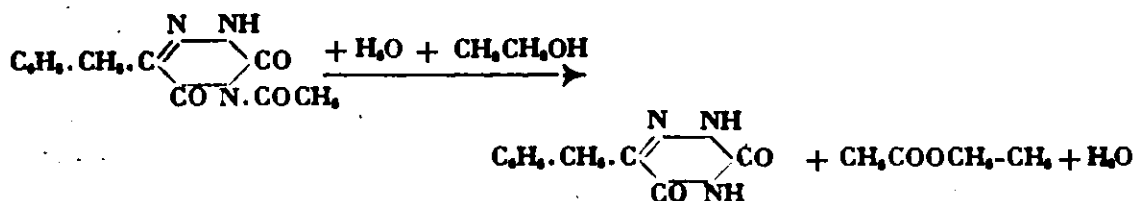
2° *Dérivé monoacétylé de la dioxo-3.5 benzyl-6 triazine-1.2.4.*

L'action de l'anhydride acétique sur la dioxo-3.5 benzyl-6 triazine-1.2.4 conduit au dérivé monoacétylé. Ce composé s'hydrolyse avec la plus grande facilité. Il n'a pas été possible de déterminer expérimentalement la position du groupe acétylé.

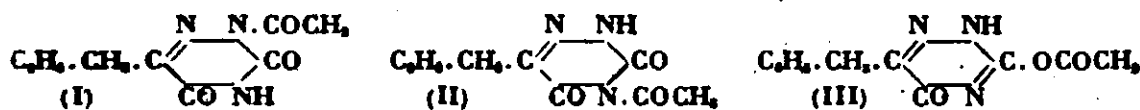
Soumis à l'action de l'alcool absolu ou de l'alcoolate de sodium, il y a formation non du dérivé monoalcoylé, comme on pourrait le supposer d'après l'équation :



mais de dioxo-3.5 benzyl-6 triazine-1.2.4, une trace d'eau suffisant pour provoquer l'hydrolyse du dérivé monoacétylé et l'eau étant régénérée par estérification de l'acide acétique libéré :



Cette facilité d'hydrolyse semble indiquer qu'il s'agit d'une alcalamide (I ou II) plutôt que du dérivé acétylé en 3 (III) :

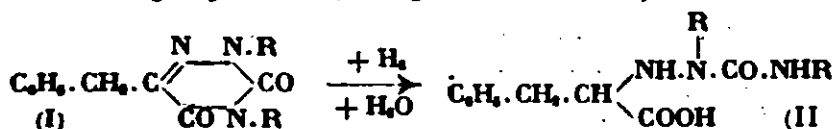


La formule (II) semble être la plus probable, l'atome d'hydrogène situé en 4 étant le plus labile.

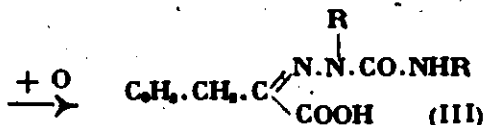
3° Hydrogénation des dérivés dialcoylés-2.4 de la dioxo-3.6 benzyl-6 triazine-1.2.4.

Nous nous étions proposé de préparer, à partir des dérivés dialcoylés-2.4 de la dioxo-3.5 benzyl-6 triazine-1.2.4, les semicarbazides-2.4 disubstituées correspondantes par la voie suivante :

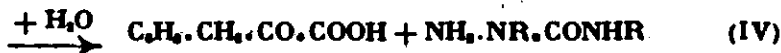
a) *Hydratation et hydrogénation* (amalgame de sodium) :



b) *Oxydation* (réactif de Nessler) :



c) *Hydrolyse* (acide chlorhydrique) :



1° *Hydratation et hydrogénation*. — L. Popovici (4) pensait que l'insolubilité totale des dérivés dialcoylés-2.4 dans les solutions alcalines était un obstacle à leur hydrogénation au moyen de l'amalgame de sodium. Il est, en réalité, facile d'hydrogéner ces composés (I) en opérant en milieu hydroalcoolique et à chaud. Le début de l'hydrogénation s'effectue en milieu fortement alcoolique, dont on abaisse progressivement le titre par chauffage et adjonction d'eau au fur et à mesure que l'hydrogénation s'effectue en libérant un *acide α[dialcoyl-2.4 semicarbazido] β-phénylpropionique* (II) doué de propriétés réductrices;

2° *Oxydation*. — L'action du réactif de Nessler conduit à la *dialcoyl-2.4 semicarbazone de l'acide phénylpyruvique* (III).

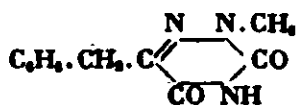
Les dialcoyl-2.4 semicarbazones de l'acide phénylpyruvique sont étonnamment stables et résistent à l'action des agents d'hydrolyse utilisés (acide chlorhydrique, acide bromhydrique, acide acétique). Le passage du stade (III) au stade (IV) (*dialcoyl-2.4 semicarbazone*) n'a pu être franchi, les conditions d'hydrolyse s'étant montrées impuissantes.

Il est possible de dissoudre à chaud la diméthyl-2.4 thiosemicarbazone de l'acide phénylpyruvique dans l'acide chlorhydrique concentré, d'où elle recristallise par refroidissement *sans altération*;

3° *Hydrolyse*. — J. Bougault (5) obtint la méthyl-4 semicarbazide en dissolvant la méthyl-4 semicarbazone de l'acide phénylpyruvique dans l'acide chlorhydrique concentré, l'hydrolyse s'effectuant facilement à froid. Les dialcoyl-2.4 semicarbazones de l'acide phénylpyruvique se montrent plus résistantes à l'hydrolyse que les alcoyl-4 semicarbazones du même acide.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Dérivé monométhylé-2 de la dioxo-3.5 benzyl-6 triazine-1.2.4.



$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_3$

P.M. 217

Préparation. — 0,500 g du dérivé diméthylé-2.3 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 sont dissous dans 30 cm³ d'alcool à 95°. Après addition de 1 cm³

d'acide chlorhydrique concentré (d. : 1,19) la solution est portée à l'ébullition que l'on maintient pendant 1 h. 1/2 dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. On constate un dégagement de méthylmercaptan que l'on caractérise comme il a été précédemment indiqué. Après refroidissement, la solution acide est versée dans 50 cm³ d'eau distillée; un précipité huileux se rassemble au fond du vase.

On ajoute une solution diluée de soude jusqu'à virage de la phénolphthaléine pour dissoudre le dérivé monométhylé-2 de la dioxo-3.5 benzyl-6 triazine-1.2.4. Le dérivé diméthylé-2.4 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4, insoluble qui n'a pas été hydrolysé, est séparé par filtration.

Le filtrat est additionné d'acide acétique à 10 0/0; le dérivé monométhylé-2 précipite lentement à l'état cristallin.

Le précipité est purifié par cristallisation dans l'alcool à 60° à chaud.

Propriétés. — Composé cristallisé, fondant à 137°, insoluble dans l'eau, soluble à chaud dans l'alcool à 60°.

Analyse

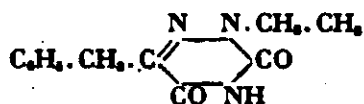
Trouvé C : 60,71; H : 5,15; N : 19,21

Calculé C : 60,82; H : 5,06; N : 19,35 (pour C₁₁H₁₁O₂N₃).

Poids moléculaire (par acidimétrie) :

Trouvé 216 Calculé 217.

Dérivé monoéthylé-2 de la dioxo-3.6 benzyl-6 triazine-1.2.4.



C₁₁H₁₁O₂N₃

P.M. : 231

Préparation. — 0,500 g de dérivé diéthylé-2.3 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 sont dissous dans 30 cm³ d'alcool à 95°; on ajoute 1 cm³ d'acide chlorhydrique concentré (d. : 1,19) et l'on porte le liquide à l'ébullition que l'on maintient pendant 2 heures dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant; on constate un dégagement d'éthylmercaptan que l'on caractérise comme il a été indiqué précédemment.

Après refroidissement, la solution acide est versée dans 100 cm³ d'eau distillée : un précipité huileux se rassemble au fond du vase.

On opère ensuite comme il a été indiqué pour la préparation du dérivé monométhylé-2. Le dérivé monoéthylé-2 cristallise lentement; il est purifié par cristallisation dans l'alcool à 60°.

Propriétés. — Composé cristallisé, fondant à 103°, insoluble dans l'eau, soluble à chaud dans l'alcool à 60°.

Analyse :

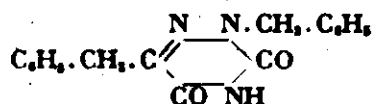
Trouvé C : 62,22; H : 5,75; N : 18,08

Calculé C : 62,33; H : 5,62; N : 18,18 (pour C₁₁H₁₁O₂N₃).

Poids moléculaire (par acidimétrie) :

Trouvé 230 Calculé 231.

Dérivé monobenzylé-2 de la dioxo-3.5 benzyl-6 triazine-1.2.4.



C₁₁H₁₁O₂N₃

P.M. : 293

Préparation.

1° *Par hydrolyse du dérivé dibenzylé-2.3 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4.* — On fait dissoudre 8 g du dérivé dibenzylé-2.3 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 dans 100 cm³ d'alcool à 95° et l'on ajoute à la solution 10 cm³ d'acide chlorhydrique concentré (d. : 1,19). Le liquide placé dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant est porté à l'ébullition que l'on maintient pendant 4 heures. Après refroidissement, la solution acide est versée dans 200 cm³ d'eau distillée; le dérivé monobenzylé-2 de la dioxo-3.5 benzyl-6 triazine-1.2.4 précipite. Ce dernier est dissous par addition, jusqu'à virage de la phénolphthaléine, de lessive de soude à 33 0/0. Le résidu huileux insoluble est constitué par du benzylmercaptan renfermant un peu de dérivé dibenzylé-2.3 qui n'a pas subi l'hydrolyse.

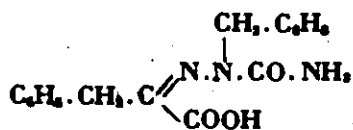
La solution filtrée est additionnée d'acide acétique à 50 0/0 jusqu'à légère acidité.

Le dérivé monobenzylé-2 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 précipite à l'état de gouttes huileuses qui ne tardent pas à se solidifier par vive agitation en retenant des traces de benzylmercaptan. Le produit est purifié par cristallisation dans l'alcool à 50°.

Le benzylmercaptan peut être identifié de la façon suivante : pour éliminer la faible quantité de dérivé dibenzylé non hydrolysé, le benzylmercaptan est dissous dans l'éther et la solution desséchée par agitation avec du sulfate de sodium anhydre. Le liquide résiduel obtenu après élimination de l'éther distille à 71° (sous 25 mm.). Par oxydation au moyen du brome en solution étherée il y a formation de disulfure de benzyle, cristaux fondant à 71°-72°;

2° *Par déshydratation de la benzyl-2 semicarbazone de l'acide phénylpyruvique.* —

a) Préparation de la benzyl-2 semicarbazone de l'acide phénylpyruvique :



$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2$

P.M. : 311

0,800 g de benzyl-2 semicarbazide préparée par condensation de la benzylhydrazine avec l'acide cyanique suivant la méthode de Curtius (6) sont dissous à chaud dans une quantité suffisante d'alcool à 95°. On ajoute à la solution 0,800 g de phénylpyruvate de sodium dissous dans 15 cm³ d'eau distillée. La formation de la semicarbazone est immédiate; elle précipite à l'état visqueux par addition d'acide chlorhydrique.

On maintient quelques heures à la glacière et l'on recueille le produit qui s'est solidifié dans un entonnoir de Buchner; on le lave à l'eau distillée et on le fait sécher à l'étuve à 50°.

Composé cristallisé, fondant vers 80°, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool à chaud.

b) Cyclisation de la benzyl-2 semicarbazone de l'acide phénylpyruvique. — 0,200 g de benzyl-2 semicarbazone de l'acide phénylpyruvique sont dissous dans 30 cm³ d'eau distillée par addition de solution normale de soude jusqu'à virage de la phénolphthaléine. On ajoute un excès de solution alcaline, soit 3 cm³, et l'on porte à l'ébullition que l'on maintient pendant 4 heures. Après refroidissement, on effectue la précipitation du dérivé monobenzylé-2 par addition d'acide acétique à 10 0/0.

Le précipité, qui est liquide, cristallise lentement. On le purifie par cristallisation à chaud dans l'alcool à 50° pour éliminer les traces de benzyl-2 semicarbazone non cyclisée.

Propriétés. — Composé cristallisé en fines aiguilles, fondant à 113°. insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool.

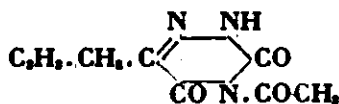
Analyse :

Trouvé C : 69,49; H : 5,24; N : 14,20
Calculé C : 69,60; H : 5,12; N : 14,33 (pour $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2$).

Poids moléculaire (par acidimétrie) :

Trouvé 293 Calculé 293.

Dérivé monoacétylé de la dioxo-3.5 benzyl-6 triazine-1.2.4.



$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$

P.M. : 245

Préparation. — A 2,700 g de dioxo-3.5 benzyl-6 triazine-1.2.4 on ajoute 25 cm³ d'anhydride acétique. On porte à ébullition que l'on maintient pendant une heure dans un ballon muni d'un long tube de verre servant de réfrigérant ascendant. On laisse refroidir et l'on verse dans 50 cm³ d'eau distillée; le dérivé acétylé précipite peu à peu. Il est recueilli dans un entonnoir de Buchner, lavé à l'eau froide, et purifié par dissolution dans l'eau bouillante acétique; les cristaux qui se déposent par refroidissement sont desséchés à l'étuve à 50°.

Propriétés. — Composé cristallisé, fondant à 110°, peu soluble dans l'eau qui l'hydrolyse lentement; soluble dans l'alcool, très soluble dans l'éther, peu soluble dans le benzène.

Essai de détermination de l'indice d'acétyle. — 0,127 g de dérivé acétylé sont

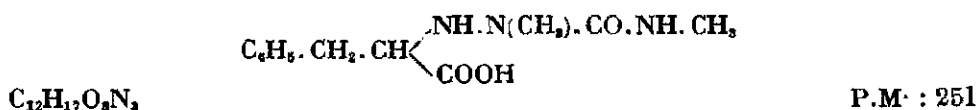
dissous dans 60 cm³ d'eau distillée bouillante; on ajoute 15 cm³ d'une solution N/10 de soude, et l'on porte à ébullition pour parfaire l'hydrolyse; on titre l'excès de soude en présence de phénolphtaléine par addition d'acide chlorhydrique N/10, soit 6 cm³. Un léger excès d'acide chlorhydrique précipite la dioxo-3.5 benzyl-6 triazine-1.2.4 que l'on identifie par son point de fusion.

Poids moléculaire (par acidimétrie) :

Trouvé 277 Calculé 245.

Le dérivé acétylé se comporte comme un diacide dont une acidité, celle de l'acide acétique libéré, est entièrement titrable, l'acidité de la dioxo-3.5 benzyl-6 triazine-1.2.4, comme on le sait, ne pouvant être déterminée avec exactitude par suite de la dissociation partielle du dérivé sodique, ce qui explique la différence observée.

Acide diméthyl-2.4 semicarbazidophénylpropionique.



Préparation. — On fait dissoudre à chaud 8 g du dérivé diméthylé-2.4 de la dioxo-3.5 benzyl-6 triazine-1.2.4 dans 30 cm³ d'alcool à 95°; on ajoute 100 g d'amalgame de sodium à 3 0/0 et 1 cm³ d'eau distillée. L'hydrogénation se poursuit en milieu hydroalcoolique. On ajoute progressivement de l'eau, qui provoque la précipitation partielle du dérivé diméthylé-2.4 de la dioxo-3.5 benzyl-6 triazine-1.2.4 insoluble dans l'eau; ce dernier étant soluble dans l'alcool se redissout peu à peu.

Quand la décomposition de l'amalgame de sodium est complète, on filtre la solution après décantation et on précipite l'acide diméthyl-2.4 semicarbazidophénylpropionique par addition d'acide chlorhydrique dilué.

Le précipité essoré est dissous à chaud dans la quantité minima d'alcool à 95°. Les cristaux qui se déposent après quelques heures sont essorés, lavés avec de l'alcool à 60° et séchés à l'étuve à 50°.

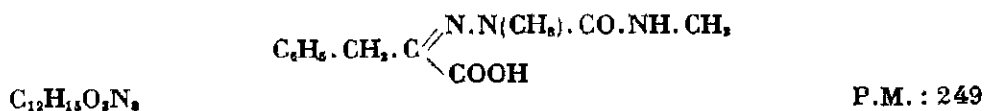
Propriétés. — Composé cristallisé, fondant à 165°, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool à chaud.

L'acide diméthyl-2.4 semicarbazidophénylpropionique possède des propriétés fortement réductrices. Il réduit le réactif de Nessler, la liqueur de Fehling et la solution ammoniacale d'azotate d'argent.

Poids moléculaire (par acidimétrie) :

Trouvé 250 Calculé 251.

Diméthyl-2.4 semicarbazone de l'acide phénylpyruvique.



Préparation. — On dissout 4 g d'acide diméthyl-2.4 semicarbazidophénylpropionique par addition, jusqu'à virage de la phénolphtaléine, de lessive de soude à 33 0/0 diluée de son volume d'eau et l'on ajoute à la solution 270 cm³ de réactif de Nessler (formule de Gros) (7).

La réduction est immédiate; on laisse en contact pendant 2 heures, puis on sépare le précipité mercuriel par centrifugation.

Le liquide clair décanté est neutralisé en présence de phénolphtaléine par addition d'acide chlorhydrique concentré dont on ajoute un excès de 5 cm³: la diméthyl-2.4 semicarbazone de l'acide phénylpyruvique précipite. On laisse au contact pendant 12 heures dans la glacière. Le précipité est recueilli dans un entonnoir de Buchner, lavé à l'eau distillée, puis à l'éther et séché à l'étuve à 50°. Poids du précipité : 3 g; rendement : 75 0/0.

Le précipité jaune clair est purifié par dissolution dans l'acide chlorhydrique concentré, puis précipitation par addition d'eau. On dissout 2,500 g de diméthyl-2.4 semicarbazone de l'acide phénylpyruvique dans 12 cm³ d'acide chlorhydrique concentré; après agitation mécanique pendant une heure, la dissolution est complète. On ajoute alors 20 cm³ d'eau distillée.

La diméthyl-2.4 thiosemicarbazone de l'acide phénylpyruvique précipite à l'état pur sous forme de cristaux incolores. On recueille le précipité dans un entonnoir de Buchner, on lave à l'eau distillée et on sèche à l'étuve à 50°.

Propriétés. — Composé cristallisé, fondant à 165°,5, insoluble dans l'eau et dans l'éther, soluble dans l'alcool à chaud.

La diméthyl-2.4 semicarbazone de l'acide phénylpyruvique ne possède aucune propriété réductrice. L'acide chlorhydrique concentré ne l'hydrolyse pas, même à l'ébullition.

Poids moléculaire (par acidimétrie) :

Trouvé 247 Calculé 249.

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1944[5], 11, 249, 256, 273, et 1945, 12, 39, 47. — (2) E. CATTELAIN, *Comptes rendus*, 1939, 208, 1656. — (3) J. BOUGAULT, *Ann. Chim.*, 1916 (9), 8, 323. — (4) L. POPOVICI, *Ann. Chim.*, 1932 (10), 12, 215. — (5) J. BOUGAULT, *Ann. Chim.*, 1916 (9), 5, 336. — (6) T. CUBTIUS, *Journ. f. prakt. Chem.*, 1900 (2), 82, 90; cf. J. LEBOUCC, *Journ. Pharm. Chim.*, 1930 (8), 11, 204. — (7) R. GROS, *Journ. Pharm. Chim.*, 1922 (7), 26, 421 et *Ann. Fals. et Fraudes*, 1925, 12, 39.

(Faculté de Pharmacie de Paris,
Laboratoire du professeur Bougault.)

N° 4. — Contribution à l'étude des az-triazines : dioxo-3.5 alcoyl (ou aryl)-6 triazines-1.2.4 et thiocéto-3 céto-5 alcoyl (ou aryl)-6 triazines-1.2.4 ; comparaison des deux hétérocycles ; par M. Eugène CATTELAIN (28.11.43).

SEPTIÈME MÉMOIRE (1).

Caractères communs et caractères différentiels de deux hétérocycles de structure voisine : dioxotriazines et sulfoxotriazines.

Les faits expérimentaux actuellement acquis, soit par J. Bougault et ses collaborateurs, soit par nous-mêmes, concernant les modes d'obtention et les propriétés des dioxo-3.5 alcoyl (ou aryl)-6 triazines-1.2.4 et des thiocéto-3 céto-5 alcoyl (ou aryl)-6 triazines-1.2.4 permettent d'établir une utile comparaison entre ces deux hétérocycles de structure voisine.

A. Caractères communs.

1° Mode d'obtention. — Les modes d'obtention des deux hétérocycles sont basés tous deux sur des réactions analogues, les dioxo-3.5 alcoyl (ou aryl)-6 triazines résultant de la cyclisation par déshydratation des semicarbazones des acides α-cétoniques et les thiocéto-3 céto-5 alcoyl (ou aryl)-6 triazines-1.2.4 de celles des thiosemicarbazones des mêmes acides ;

2° Propriétés. — Les deux hétérocycles sont monoacides, mais donnent des dérivés mono- et dialcoylés.

B. Caractères différentiels.

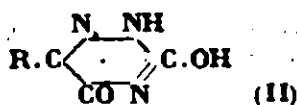
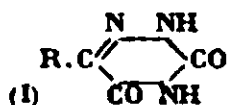
1° Mode d'obtention. — Les conditions de milieu dans lesquelles on effectue la cyclisation peuvent être identiques, mais, dans tous les cas, la vitesse de cyclisation de la thiosemicarbazone de l'acide α-cétonique est beaucoup plus grande que celle de la semicarbazone correspondante. Ainsi, l'obtention de la dioxo-3.5 méthyl-6 triazine-1.2.4 à partir de la semicarbazone de l'acide pyruvique n'a pu être réalisée, alors que la thiocéto-3 céto-5 méthyl-6 triazine-1.2.4 s'obtient aisément à partir de la thiosemicarbazone du même acide.

2° Propriétés. — a) Acidité. — On peut titrer avec exactitude les thiocéto-3 céto-5 alcoyl (ou aryl)-6 triazines-1.2.4, alors que le titrage des dioxo-3.5 alcoyl (ou aryl)-6 triazines-1.2.4 conduit toujours à un poids moléculaire supérieur de plusieurs unités au poids moléculaire théorique ;

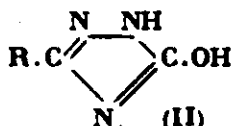
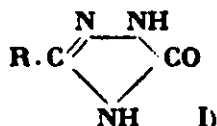
b) Alcoylation. — 1° Il a été démontré que l'alcoylation des dioxo-3.5 alcoyl (ou aryl)-6 triazines-1.2.4 conduit d'abord au dérivé monoalcoylé-4, puis au dérivé dialcoylé-2.4.

L'alcoylation des thiocéto-3 céto-5 alcoyl (ou aryl)-6 triazines-1.2.4 conduit d'abord au dérivé monoalcoylé-3, puis au dérivé dialcoylé-2.3 ;

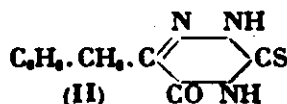
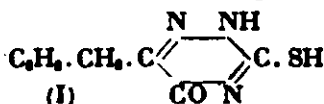
2° Les dioxo-3.5 alcoyl (ou aryl)-6 triazines-1.2.4 réagissent toujours sous forme lactame (I) ; il n'a jamais été observé de réaction engageant ces composés sous forme lactime (II) :



Ce fait pourrait être attribué à la présence des deux groupes carbonyle 3 et 5 sollicitant également l'hydrogène labile situé en 4. Les *oxotriazols*, dont la structure ne diffère de celle des dioxo-3.5 triazines-1.2.4 que par la perte du groupe cét-o-5, existent, comme l'a montré Girard (2), sous deux formes tautomères, stables l'une et l'autre, ce qui semble justifier cette hypothèse :



Les thiocéto-3 céto-5 alcoyl (ou aryl)-6 triazines-1.2.4, dans tous les cas envisagés, agissent sous forme thiolique (I) et non sous forme thiocétonique (II) :



3° Les dérivés monoalcoylés-4 des dioxo-3.5 alcoyl (ou aryl)-6 triazines-1.2.4 jouissent de propriétés faiblement acides, très insuffisantes pour permettre leur titrage acidimétrique, même approché. Par contre, les dérivés monoalcoylés-2 se titrent aisément par acidimétrie, la substitution de l'atome d'hydrogène situé en 2 par un radical alcoyle exaltant les propriétés acides du cycle, celle de l'atome d'hydrogène situé en 4 les diminuant.

Les dérivés monoalcoylés des thiocéto-3 céto-5 alcoyl (ou aryl)-6 triazines-1.2.4, quelle que soit la position du radical alcoyle, 2.3 ou 4, demeurent rigoureusement monoacides. On ne peut donc attribuer plus spécialement à un atome d'hydrogène la propriété acide du cycle, puisque l'acidité mesurable de la molécule est la même dans les trois cas. A ce point de vue, les trois dérivés monoalcoylés isomères sont identiques.

c) Hydrogénation. — 1° L'hydrogénation au moyen de l'amalgame de sodium à 3 0/0 des dérivés monoalcoylés-2 ou -4 des dioxo-3.5 alcoyl (ou aryl)-6 triazines-1.2.4 conduit, dans tous les cas, à l'acide semicarbazide monoalcoylé-2 ou -4, après ouverture du cycle par hydratation en 4.5 et fixation de deux atomes d'hydrogène en position 1.6;

2° L'hydrogénation, dans les mêmes conditions, des dérivés monoalcoylés-2 de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 ne s'effectue pas, par suite de la non ouverture de l'hétérocycle;

3° L'hydrogénation des dérivés monoalcoylés-3 s'effectue en 3.4 sans ouverture de l'hétérocycle; on obtient le dérivé monoalcoylé-3 d'une thiocéto-3 dihydro-3.4 céto-5 alcoyl (ou aryl)-6 triazine-1.2.4;

4° L'hydrogénation des dérivés monoalcoylés-4 des thiocéto-3 céto-5 alcoyl (ou aryl)-6 triazines-1.2.4 s'effectue en 1.6 sans ouverture de l'hétérocycle; on obtient le dérivé monoalcoylé-4 d'une thiocéto-3 dihydro-1.6 céto-5 alcoyl (ou aryl)-6 triazine-1.2.4.

d) Oxydation. — 1° *Brome*. — Le brome en milieu alcalin, réagissant sur les dioxo-3.5 alcoyl (ou aryl)-6 triazines-1.2.4, conduit, par oxydation et bromuration, à une amide dibromée.

Le même réactif, réagissant sur les thiocéto-3 céto-5 alcoyl (ou aryl)-6 triazines-1.2.4, fournit d'abord, par oxydation, la dioxo-3.5 alcoyl (ou aryl)-6 triazine-1.2.4 correspondante, puis, par bromuration de cette dernière, l'amide dibromée;

2° *Iode*. — L'iode, quelle que soit la réaction du milieu, est sans action sur les dioxo-3.5 alcoyl (ou aryl)-6 triazines-1.2.4.

En milieu neutre, les thiocéto-3 céto-5 alcoyl (ou aryl)-6 triazines-1.2.4 sont transformées, par oxydation, en alcoyl (ou aryl)-6 céto-5 triazine-1.2.4 dithio-3.3' céto-5' alcoyl (ou aryl)-6' triazines-1'.2'.4'.

En milieu alcalin, l'oxydation est plus profonde et conduit aux dioxo-3.5 benzyl-6 triazines-1.2.4;

3° *Sulfate cuivrique*. — Le sulfate cuivrique est sans action sur les dioxo-3.5 alcoyl (ou aryl)-6 triazines-1.2.4.

Comme l'iode en milieu neutre, le sulfate cuivrique transforme, par oxydation, les thiocéto-3 céto-5 alcoyl (ou aryl)-6 triazines-1.2.4 en alcoyl (ou aryl)-6 céto-5 triazines-1.2.4 dithio-3.3' céto-5' alcoyl (ou aryl)-6' triazines-1'.2'.4'.

4° *Réactif de Nessler*. — Les dioxo-3.5 alcoyl (ou aryl)-6 triazines-1.2.4 sont sans action sur le réactif de Nessler.

Par contre, ce réactif est réduit par les thiocéto-3 céto-5 alcoyl (ou aryl)-6 triazines-1.2.4.

(1) *Bull./Soc. chim.*, 1944 [5], 11, 249, 256, 273; 1945, 12, 39, 47, 53. — (2) M. GIRARD, *Comptes rendus*, 19 41, 212, 547.

N° 5 — L'unité de liaison chimique;
par A. GOSSELIN (24.1.44).

Introduction. — Nous avons publié, à différentes reprises (1), les calculs thermo-chimiques relatifs à la détermination des diverses chaleurs de liaison intramoléculaires. Nous nous proposons de montrer, cette fois, que les valeurs absolues de ces grandeurs sont sensiblement des multiples d'une unité fondamentale valant à peu près 8 calories.

Calcul des liaisons. — Alors que l'utilisation des chaleurs de liaison à la détermination des constitutions ne demande pas une grande précision, leur comparaison à une unité relativement petite exigerait des calculs rigoureux. Malheureusement ceux-ci se heurtent à toutes sortes d'incertitudes :

Les chaleurs de combustion ou de formation telles qu'elles ont été déterminées par de nombreux expérimentateurs sont très discordantes; même pour les corps les plus simples tels que le propane, l'éthylène, l'acétylène, l'alcool méthylique, les valeurs expérimentales varient de 2, 12, 4, 3 calories. Il en résulte des variations égales des chaleurs de liaison C-CH, C-H, C-H₂O.

Les chaleurs de séparation des éléments (H) (O) (C) (N) etc., si elles ont pu être calculées par voie thermo-chimique supportent ces mêmes variations ou bien si elles sont calculées par voie physique sont plus incertaines encore. Par exemple le calcul de (C) d'après la chaleur de vaporisation du carbone a donné des valeurs aussi écartées que 102 (2) et 287 cal (3). Cependant, le calcul des liaisons à partir des données spectrales, pour des molécules gazeuses, fournit souvent des valeurs en accord avec les résultats thermo-chimiques ou bien des valeurs très différentes, ce qui paraît montrer qu'il s'agit alors d'atomes ou de molécules en état d'activation ou d'ionisation.

Enfin, les liaisons calculées sont relatives à l'état gazeux vers 15°, car le passage à l'état liquide fait disparaître les propriétés additives. Mais, même à l'intérieur du domaine gazeux les grandes différences qui existent entre les lois d'état des diverses espèces chimiques rendent les comparaisons à 15° très arbitraires, en particulier pour les corps qui ne sont pas gazeux ou stables à cette température et pour lesquels on est obligé d'extrapoler les chaleurs de vaporisation.

La mesure calorimétrique, d'autre part, comprend à la fois les modifications, des liaisons chimiques et les modifications physiques entraînées d'énergie cinétique potentielle, de rotation, d'association, etc., que l'on ne peut toutes calculer si bien que les comparaisons les plus nettes ont lieu entre corps de volatilité analogue, comme par exemple en chimie organique, tandis qu'en minérale des corrections physiques seraient nécessaires ou bien des comparaisons à des températures correspondantes. Aussi limiterons-nous l'étude qui suit aux liaisons organiques. Voici tout d'abord :

Les chaleurs de séparation des atomes. — Les valeurs suivantes semblent les plus sûres, d'après les données spectrales, les mesures directes d'équilibres et la thermo-chimie :

Atomes	Données spectrales	Équilibres	Thermoch.	Mesures de
(H)	4,4	Ev=51 cal	48,5	Langmuir, Wiltzner, Bichowski.
(N)	7,3	84,5	70 à 85	65 Smyth.
(O)	5,00	58,5	65	Kassel, Mecke, Henri, Harris.
(C)	5,5	63,2		63 à 64
(S)	4,4	51		63
(Cl)	2,5	28,6	29	30 Trautz, Geissler.
(Br)	1,96	22,5	23	23 Bodenstein.
(I)	1,54	17,6	17,7	17,2 Bodenstein.

Ce sont à peu de chose près des multiples de 8 calories :

(H)	48 à 51	8,6 = 48	Différence	—
(O)	58 à 65	8,8 = 64		—
(N)	64	8,8 = 64		—
(C)	63 à 64	8,8 = 64		—
(Cl)	28,6 à 30	8,4 = 32		— 2
(Br)	22,5 à 23	8,3 = 24		— 1
(I)	17,2 à 17,7	8,2 = 16		+ 1,2

Examinons ensuite :

Les chaleurs de liaison. — Parmi les chaleurs de liaison, certaines peuvent être obtenues sans faire intervenir aucune chaleur de séparation; ce sont celles qui unissent un atome central à un doublet ou à une molécule. D'autre part, celles qui contiennent seulement la valeur de (C) qui est très bien connue peuvent être considérées aussi comme déterminées en valeur absolue. Dans les autres nous laisserons figurer les symboles à côté des valeurs calculées au moyen des chaleurs de séparation ci-dessus et nous les classerons toutes par valeurs croissantes.

1° Liaisons de 8 cal.	N-N ₂	7,2	N ₂ H gas = — 57 cal.
2° Liaisons de 16 cal.	C-H ₂ O	15	CH ₂ O gaz = 52 cal.
	C-NH ₂	16	aniline = — 19,8.
	N-CH ₂	16	méthylamine = 9,5.
	O-N ₂	17,4	N ₂ O = — 20,6.
3° Liaisons de 24 cal.	C-H ₂ S	24	mercaptans 4,7 et 13,4.
	C-CH ₂	25	homologie aliphatique.
	C-HCl	26	CH ₂ Cl = 29.
	N-H ₂ O	23	hydroxylamine = 17
	N-C ₂ H ₅	23	éthylamine = 20,4
	S-CH ₂	22	sulfure méthyle = 9,8
	S-C ₂ H ₅	25	sulfure éthyle = 18,8
4° Liaisons de 32 cal.	C-NCH	37	formonitrile = — 20.
	N-NH ₂	32,5	hydrazine = — 20
	O-O ₂	(O) — 37 = 33,3	ozone = — 30,7
5° Liaisons de 40 cal.	C-NO ₂	38	nitrométhane = 31,9
	C-H ₂	38	éthylène = — 14,5
	C-Cl ₂	37	CCl ₄ = 24
	O-H ₂ O	(O)-21,4 = 37	H ₂ O ₂ = 37
	O-N ₂	(O)-20,6 = 38	N ₂ O = — 20,6
	C-CH ₂ O	40	glycol = 101
6° Liaisons de 48 cal.	N-H	(H)+(N)—64,4=48,1	NH ₃ = 12,2
7° Liaisons de 56 cal.	C-NO ₂ H	57	nitres acides
	N-O ₂	(N) — 7,9 = 56,1	NO ₂ = — 7,9
	C-Cl	(Cl) + 26 = 56	COCl ₂ = 55
8° Liaisons de 64 cal.	C-S	(S) = 63	SCN-CH ₃ = — 24
9° Liaisons de 72 cal.	C-H	(H) + 23 = 71,5	CNH = — 29,5
10° Liaisons de 80 cal.	C-NH	2 (N) — 47 = 81	cyanamide = — 13
	N-H ₂	78	NH ₃ = 12,2
	C-N	(C)+(N)—51,3=76,7	C ₂ N ₂ = — 76,6
	S-O	(O) + 21 = 79,5	SO ₂ = 92
	S-H	1/2(S) + (H) + 1 = 81,5	H ₂ S = 5
11° Liaisons de 104 cal.	N-O	(N) + (O) — 21,6 = 101	NO = — 21,6
	C-S	(C) + (S) — 23 = 104	thiourée = 22
	O ₂ -H	1/2(O)+(H)+29,2 = 107	H ₂ O = 58,4
	C-O ₂	102	C ₂ O ₂ H ₂ = 176,4
12° Liaisons de 128 cal.	C-O	(O)+68,4 = 126,9	CO ₂ = 94,4
13° Liaisons de 136 cal.	S-O ₂	(S)+71,1 = 134	SO ₂ = 71,1
14° Liaisons de 152 cal.	C : O	(C)+(O)+26=148,5	CO = 26

Le tableau ci-dessus contient toutes les chaleurs de liaison que nous avons pu déterminer entre atomes centraux et molécules simples ou atomes. Des remarques importantes s'en dégagent :

1° Il n'existe pas de liaison inférieure à 8 calories.

2° Jusqu'à 48 cal toutes les liaisons sont relatives à la fixation de groupes, de doublets ou de molécules; au delà on rencontre les liaisons d'atomes, les plus fortes étant celles de l'oxygène.

3° Le groupement autour des multiples est très marqué.

La discontinuité ci-dessus des liaisons chimiques se retrouve tout aussi nette dans l'étude des différentes liaisons qui peuvent réunir deux mêmes atomes polyvalents, par exemple, deux atomes de carbone.

Chaleurs de liaison de C à C. — Le carbone étant électrodivalent la théorie prévoit deux liaisons polaires dans lesquelles les C échangent 1 ou 2 électrons, des liaisons stériques variables selon les atomes groupes ou molécules fixés, et des liaisons mixtes résultant de leur superposition.

Nous avons indiqué déjà l'existence de liaisons de 25,41 et 57 cal; nous allons calculer maintenant une série de liaisons carbonées en suivant la genèse des hydrocarbures condensés à partir de l'acétylène.

Acétylène. — Dans la nouvelle théorie, l'acétylène peut revêtir 3 formes selon la liaison qui s'établit entre ses 2 C :

1° C-CH₂ liaison stérique de 25 cal et 2 H mixtes, formation — 58.

2° HC-CH liaison mixte à 1 électron de 24 + 16 = 40 cal, formation — 42.

3° (C : C)H₂ liaison mixte à 2 électrons de 32 + 16 + 16 = 64 cal et un doublet H₂, formation — 29.

Cette dernière liaison de 64 cal est le maximum de liaison entre 2 C, c'est la même que la liaison forte des sucres, dont la valeur 57 précédemment indiquée était un peu faible (4).

Les trois formes de l'acétylène ne sont pas nettement connues, toutefois les grands écarts observés entre les déterminations de la chaleur de formation de l'acétylène s'expliquent par la coexistence des formes C-CH₂ = — 58 et HC-CH = — 42; d'autre part, Ingold (5) et Nef (6) ont donné des arguments expérimentaux en faveur de leur existence.

Noyaux. — Un ensemble de 2 C liés à la fois par deux types de liaisons étant probablement statique, même dans les molécules gazeuses, nous lui donnerons le nom de noyau :

$C-C$ sera le noyau C_2 électrodivalent et de stéréovalence 10 comme tous les noyaux formés de 2 atomes.

$C-H$: C sera le noyau C_1 de valence 0 et de stéréovalence 10. Les liaisons de H et H' sur les C de ces noyaux ont les mêmes valeurs que sur C , mais en général les liaisons de groupes et de molécules sont différentes, comme nous le verrons plus loin.

Condensations de l'acétylène sur lui-même. — Si l'on condense l'acétylène à basse température on obtient des dérivés de la première forme : $C-CH_3 + C-CH_3 = (C-CH_3)_2$, monovinylacétylène et de même $(C-CH_3)_3$, divinylacétylène. Si l'on opère à haute température on obtient des dérivés des 2 autres formes :

$C_2H_2 - C_2H_2$	cyclobutadiène type cycloalcane ou C....	formation — 44 cal.
$H_2 - C_2 - C_2H_2$	cyclobutadiène type benzénique ou B....	formation — 20 cal.
$C_2H_2 - C_2 - C_2H_2$	benzène	formation — 14 cal.
$C_2H_2 - C_2H_2 - C_2H_2$	fulvène.....	formation — 46 cal.

Les liaisons entre groupes C_1-C_1 et C_1-C_2 respectivement sont de 48 et 40 cal comme en témoignent en particulier les chaleurs successives d'hydrogénation du benzène :

Benzène :

$C_2H_2 - C_2 - C_2H_2$	2 C_2H_2	= — 84	Stohmann	— 14,3
	C_2	= — 64	Berthelot	— 11,6
	2 liaisons	+ 96	Richards	— 17,9
	H_2	= + 38		
		— 14		

Dihydrobenzène. — La fixation de 2 H mixtes transforme le groupe centra C_2 en $C_1 H_2$ et les liaisons entre groupes passent de 48 à 40 cal.

	liaison 64-40	= — 24
	2 H mixtes	= + 46
$C_2H_2 - C_2H_2 - C_2H_2$	2 liaisons 49-40	= — 18
	Chaleur d'hydrogénation	+ 4

Les 2 hydrogénations suivantes concernent chacune la transformation d'un groupe C_2H_2 en CH_2-CH_2 ; elles sont donc égales entre elles. La liaison entre groupes passe alors de 40 à 32 cal. Cette dernière liaison unit les groupes aliphatiques aux noyaux C_2 et C_1 , non seulement dans les tétra et hexahydrobenzènes mais aussi dans les phénylméthane, éthane etc.

Phénylméthane	C_2H_2	— 52
	CH_2	+ 18
	1 liaison	+ 32
Stohman — 5,7		— 2
Diphénylméthane	C_2H_2	— 52
	C_2H_2	— 52
	CH_2	+ 18
	2 liaisons	+ 64
Stohmann — 25,7		— 22
Triphénylméthane	3 C_2H_2	— 156
	CH_2	+ 18
	3 liaisons	+ 96
Stohmann — 36,7	solide	— 42

Ce composé est coordinativement saturé et constitue la fin de la série; le tétra-phénylméthane de Gomberg, qui ne peut d'ailleurs être obtenu que par des voies différentes, possède une autre constitution.

Rhényléthane	C_2H_2	— 52
	C_2H_2	+ 24
	1 liaison	+ 32
Richards — 0,4		+ 4
Diphényléthane	2 C_2H_2	— 104
	C_2H_2	+ 24
	2 liaisons	+ 64
Stohmann — 21		— 16

Tétra et hexahydrobenzènes. — La chaleur d'hydrogénation comprendra donc, à chacun des deux stades :

2 H mixtes.....	+ 46
Liaison 40-24.....	— 16
Liaison entre groupes 40-32	— 8
2° et 3° hydrogénations	+ 22

Hexane. — La 4^e hydrogénation, qui réalise le passage cyclohexane-hexane ramènera toutes les liaisons à 24 cal, valeur uniforme des carbures aliphatiques formés de CH_2 . Elle comprendra :

2 H mixtes	+ 48
2 liaisons 32-24	— 16
1 liaison 40-24	— 16
4 ^e hydrogénation	+ 14

En résumé :

Dihydrobenzène	formation — 10	Stohmann	— 14,5
		Roth	— 11
Tétrahydrobenzène	+ 12	Stohmann	+ 11
		Roth	+ 9,8
		Zubow	+ 10
Hexahydrobenzène	+ 34	Zubow	+ 33
		Richards	+ 34
		Roth	+ 34
Hexane N	+ 48	Zubow	+ 50
		Stohmann	+ 52,7
		Jessup	+ 48

Condensations du cyclobutadiène B. — Par perte d'H, le cyclobutadiène B est susceptible de se condenser avec le benzène pour donner la naphthaline et l'anthracène, comme le méthane en perdant H, peut s'ajouter aux carbures gras. La chaleur de formation de C_6H_5 est de $-20-38 = -58$ cal; la liaison de ce groupe sur C_6 est toujours de 48 cal :

Naphtalène :

benzène	— 14
C_6H_5	— 58
1 liaison	+ 48
	— 24

Verkade et Coops — 27

Anthracène :

benzène	— 14
2 C_6H_5	— 116
2 liaisons	+ 96
	— 34

Weigert — 36

Ce même groupe C_6H_5 peut se fixer sur le noyau furanique pour donner la coumarone, sur le noyau pyrrolique pour donner l'indole et le carbazole, sur le cyclopentadiène pour donner l'indène et le fluorène; la liaison est toujours de 48 cal :

Coumarone	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}-\text{C}_4\text{H}_4$	Furan + 9	C_6H_5 — 58	1 liaison + 48	total — 1
Indole	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}-\text{C}_4\text{H}_4$	Pyrrole — 28	C_6H_5 — 58	1 liaison + 48	total — 35
		formation gaz — 37			
Carbazole	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_4\text{H}_4\text{NH}-\text{C}_4\text{H}_4$	Pyrrole — 28	2 C_6H_5 — 116	2 liaisons + 96	
		total — 48	formation gaz — 49		
Indène	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_5\text{H}_6$	Cyclopentadiène — 9	— 58 + 48 =	— 19	
Fluorène	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_5\text{H}_6-\text{C}_5\text{H}_6$	Cyclopentadiène — 9 + 2 (— 58) + 2 (+ 48) =	— 29		
		Roth — 28,6 gaz			

Condensations de l'acétylène avec des CH_2 . — Si l'on condense notamment la 2^e forme avec des CH_2 , on obtient :

$\text{C}_2\text{H}_2-\text{CH}_2$	cyclopropène C ou aliène C
$\text{CH}_2-\text{C}_2\text{H}_2-\text{CH}_2$	cyclobutène C
$\text{CH}_2-\text{C}_2\text{H}_2-\text{C}_2\text{H}_2$	cyclopentadiène ordinaire ou C

Cyclopentadiène C :

	2 C_2H_2	— 84
	CH_2	— 18
Wassermann — 27	liaison CH_2	+ 32
Kistiakowski	liaison C_2H_2	+ 40
hydrog en cyclopentane 50,9		— 30
cyclopentadiène = — 29		

Cependant, nous venons de voir que dans l'indène et le fluorène le cyclopentadiène figure pour -9 cal. Ce chiffre correspond exactement au cyclopentadiène B formé par condensation des formes 2 et 3 de l'acétylène avec CH_2 :

	C_2H_2	— 42
	C_2	— 64
H_2	CH_2 et H_2	+ 18
$\text{CH}_2-\text{C}_2-\text{C}_2\text{H}_2$	liaisons 48 et 32	80
		— 8

La liaison polaire C-.C monovalente est égale à l'écart de 16 cal. qui existe entre les liaisons du $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ et du HC-CH , tandis que la liaison divalente C:C est double, soit 32 cal. puisque les 2 H, les 2 Cl, les 2 N des CH_2 , CCl_2 , CN , sont identiques.

Ces chiffres traduisent quantitativement le sentiment du chimiste organicien qui considère volontiers les liaisons polaires comme peu importantes.

Dissociation thermique. — Nous avons indiqué précédemment (8) que les liaisons polaires et les liaisons stériques se dissocient par la chaleur indépendamment les unes des autres et que d'autre part chacune d'elles suit la loi de Trouton généralisée par Matignon, avec le coefficient entropique 27. Cette similitude confirme les vues exprimées plus haut au sujet de leur communauté d'origine.

Ce coefficient 27 est le même que celui de la vaporisation selon le mode de calcul de Hildebrandt (9), lorsqu'on compare les températures pour lesquelles la concentration de la vapeur est une constante, soit 0.005 mol par litre. Cependant, pour les substances de type polaire, c'est-à-dire à liaisons mixtes, le coefficient de la vaporisation est plus grand; 32 pour l'eau; 32.4 pour NH_3 , etc. Cet écart permet d'évaluer approximativement les liaisons polaires.

Soit une molécule binaire, Q_1 la liaison stérique entre ses atomes, Q_2 la liaison polaire; T_1 et T_2 les températures de dissociation de ces liaisons.

Pour la vaporisation ou la dissociation totale à la température T_1 , en admettant Q_2 à peu près constant entre T_1 et T_2 on a :

$$\frac{Q_1 + Q_2}{T_1} = A \quad \text{donc} \quad \frac{Q_1}{T_1} = A - 27 \quad \text{et} \quad \frac{Q_1}{Q_2} = \frac{27}{A - 27}$$

Exemple H_2O . — En admettant que les 2 H soient identiques on a à l'état gazeux $2(\text{O-H}) = (\text{O}) + 2(\text{H}) + 58.4$ $\text{O-H} = \text{III (a)}$.

Avec le coefficient 32 on a $\frac{Q_1}{Q_2} = 5.4$ $Q_1 = 93.6$ $Q_2 = 17.4$.

Lorsque la molécule contient plusieurs liaisons très différentes, on peut considérer que les plus fortes n'entrent pas en jeu aux basses températures.

Exemple NH_3 . : $\text{N-H} = 48$ et $\text{N-H}_2 = 78$.

Dans la dissociation à basse température seule la première interviendra; or, le coefficient 32.4 donne le rapport $\frac{Q_2}{Q_1} = 5$. Donc $\text{N-H} = 8$ et $\text{N-H}_2 = 40$.

Résumé des liaisons polaires :

H.H = 8 et 11	8,1	différence	—
C.H = 17	8,2		+ 1
N.H = 8	8,1		—
O.H = 17,4	8,2		+ 1,4
C.C = 32	8,4		—
C.C = 16	8,2		—

Quelques valeurs spectrales. — Remarquons tout d'abord que les valeurs des liaisons tirées des spectres ne coïncident pas nécessairement avec les valeurs thermochimiques. En effet, les premières sont liées à la force de liaison elle-même tandis que les secondes comprennent à la fois la force de liaison et les variations d'énergie des atomes ou groupes liés survenues du fait même de la liaison; elles correspondent au passage de l'état initial: atomes et groupes libres à l'état final: atomes et groupes liés. Il semble toutefois que les déformations des groupes ou atomes liés soient généralement très faibles.

Voici un tableau de quelques valeurs comparées, choisies parmi les cas où il y a coïncidence entre les liaisons de l'ancienne théorie et celles de la nouvelle. Dans les autres cas il serait nécessaire de recalculer entièrement les données spectrales conformément à la nouvelle théorie.

Beaucoup de valeurs tirées de la littérature sont peu dignes de foi. Par exemple, Kohlrausch (10) indique pour la liaison C-C de l'acétylène 166 cal et pour C-H 92 cal. Avec une chaleur de formation de — 57 pour C_2H_2 , cela conduirait à $(\text{C}) = 203$ cal au lieu de la valeur spectrale 63.2. D'une façon générale, les valeurs considérables trouvées pour les liaisons multiples sont incompatibles avec les données expérimentales sur le cracking des hydrocarbures.

D'autres valeurs spectrales sont des moyennes de plusieurs liaisons différentes: par exemple, C-H aliphatique, pour le calcul de laquelle on n'a évidemment pas tenu compte des doublets H_2 .

Malgré toutes ces incertitudes ce tableau montre que l'ordre de grandeur est le plus souvent conservé; certaines valeurs spectrales sont exactement le double des valeurs thermochimiques.

Liaison	Kohlrausch 1931	1936	Thermochimie	Observations
H	92 et 101	80,5	72	
-H	98	96,6	48	Valeur double
-H	120	101	107	
-H	100	101,2	101	
-O	188	206	148,5	Total 282 et 275
-O	94		127	
-S	75		63	
-O		122	101	
-N	69	154	76,7	Valeur double
-Cl	73		56	

Chaleurs de liaison et potentiels d'ionisation. — Si l'on admet que l'établissement des liaisons est dû à des arrangements d'électrons, on doit prévoir des relations entre les potentiels d'ionisation et les chaleurs de liaison, et en outre, avec les autres caractéristiques atomiques telles que masse, charge, nombre et répartition des électrons. Des liaisons entre mêmes atomes, à potentiels égaux, sont égales : c'est le cas des 2 H du CH_4 , des 2 Cl du CCl_4 , des 2 N de CN , et probablement des 2 H de H_2O .

Voici d'autre part quelques potentiels successifs d'ionisation :

C	11,2	24,3	46,3	64,2
N	14,5	29,6	47,2	
O	13,6	36	54,9	
H	13,5			
Cl	13	23,1		

Ces chiffres sont peu précis et il manque les potentiels opposés, mais on ne peut manquer d'être frappé par l'analogie qui existe entre les diverses liaisons de C à C et les potentiels successifs du C, et l'on est conduit à supposer que l'établissement de ces diverses liaisons est dû à l'intervention non pas toujours des mêmes électrons extérieurs mais à celle d'électrons de plus en plus internes. Seuls les électrons extérieurs créeraient des liaisons polaires sensibles aux faibles champs de l'électrolyse tandis que les autres correspondraient aux liaisons stériques. La coopération des deux créant des liaisons dédoublables ou mixtes.

L'unité de nature de toutes les liaisons se trouverait ainsi expliquée ainsi que leur commune mesure.

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1933, 83, 4. — (2) FAJANS, *Z. phys.*, 1919, 1, 110. — (3) VOLMAN, *J. R.*, 1924, 178, 697. — (4) *Bull. Soc. Chim.*, 1936, (5), 3, 2103. — (5) *Ingold Chem. Soc.*, 1924, 125, 1528. — (6) NEF, *Ann.*, t. 288, p. 332. — (7) DARMOIS, *Conférence, Bull. Soc. Chim.*, 1935, 2, 2055. — (8) *Bull. Soc. Chim.*, 1933, (4), 53, 944. — (9) HILDEBRANDT, *J. amer. chem. Soc.*, 1915, 37, 970. — (10) KOHLRAUSCH, *Der Smekal-Raman Effekt*, Berlin, 1931, p. 167.

N° 6. — Sur le cyclohexadiène-1.3 et les méthyl-1 cyclohexadiènes-2.4 racémique et actif; par M. MOUSSERON et F. WINTERITZ (15.3.44).

L'obtention à l'état pur des homologues supérieurs du cyclohexadiène-1.3 soulève les mêmes difficultés que l'on rencontre lors de la préparation de ce dernier.

En effet, de nombreux travaux ont montré (1) que le cyclohexadiène-1.3 obtenu par Crossley (2), puis par Zelinsky et Gorsky (3) par action de la quinoléine sur le dibromo-1.2 cyclohexane contient à côté du carbure diénique une forte proportion de cyclohexène et du benzène. En particulier, l'étude comparée des spectres Raman de différentes préparations de cyclohexadiène-1.3 a permis à Kohlrausch (4) de mettre en évidence les raies caractéristiques de ces diverses impuretés. D'ailleurs Bedos (5) est arrivé aux mêmes constatations. Selon ces auteurs, pour obtenir un carbure à l'état pur il faut le préparer par la méthode de Hofmann et Damm (6), en faisant agir l'éthylate de sodium (7) sur le dibromo-1.2 cyclohexane suivi de désalcoylation par le bisulfate de potassium de l'éthoxy-1-cyclohexène-2 ainsi obtenu.

De notre côté, nous avons pu démontrer la présence du cyclohexène dans la préparation de Crossley par l'expérience suivante : le carbure obtenu après action de la quinoléine est chauffé deux heures au bain-marie en présence d'eau afin d'hydrolyser le bromo-1-cyclohexène-2 pouvant s'y trouver (8). Le carbure est décanté, séché, rectifié et traité à -5° par une molécule de brome, en solution chloroformique. Après évaporation du solvant le mélange est laissé au repos pendant plusieurs jours, mais le dibromo-1.4 cyclohexène-2 correspondant au cyclohexadiène-1.3 ne se séparant pas (voir Crossley, *loc. cit.*) on le traite par le malonate d'éthyle sodé. Après saponification du produit de la réaction on isole une forte

quantité d'un acide fusible à 165° présentant tous les caractères de l'acide (cyclohexène-2)yl malonique de constitution bien déterminée (9). Cet acide ne peut provenir que du dibromo-1.2 cyclohexane qui lui, doit correspondre au cyclohexène se trouvant initialement dans le mélange.

Méthyl-1-cyclohexadiène-2.4 d. l. — Ce carbure, déjà obtenu par Harries (10) par distillation sèche des phosphates du méthyl-1-diamino-3.4-cyclohexane, a été préparé par nous par action de la quinoléine et par celle de l'éthylate de sodium sur le méthyl-1-dibromo-3.4-cyclohexane. Voici les constantes de ces diverses préparations :

Harries	$d_{4}^{25} = 0,8252$	$n_D^{25} = 1,4623$	$n_D^{25} = 1,4662$	$n_D^{18} = 1,4852$
Quinoléine.....	$d_{4}^{18} = 0,8206$	$n_D^{18} = 1,45609$	$n_D^{18} = 1,45985$	$n_D^{18} = 1,4676$
Ethylate	$d_{4}^{18} = 0,8231$	$n_D^{18} = 1,46245$	$n_D^{18} = 1,46848$	$n_D^{18} = 1,4721$

d-Méthyl-1-cyclohexadiène-2.4. — Nous l'avons préparé, d'abord selon les indications de Zelinsky (11) par action de la quinoléine, puis par la méthode de Hofmann et Damm, en partant du méthyl-1-dibromo-3.4 cyclohexane actif sur la lumière polarisée.

Zelinsky.....	$d_{4}^{15} = 0,8324$	$n_D^{15} = 1,4680$		
Quinoléine.,.....	$d_{4}^{18} = 0,8313$	$n_D^{18} = 1,46581$	$n_D^{18} = 1,46681$	$n_D^{18} = 1,47911$
Ethylate	$d_{4}^{18} = 0,8211$	$n_D^{18} = 1,46275$	$n_D^{18} = 1,46448$	$n_D^{18} = 1,47615$

Les pouvoirs rotatoires de ces préparations sont :

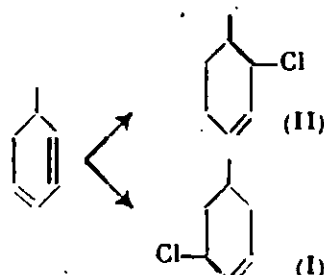
Zelinsky... (α) _D = + 36°42				
Quinoléine. (α) ₂₀₀ = + 66°32 (α) ₂₅₀ = + 39°04 (α) ₂₇₀ = + 34°2			(α) ₂₀₀ / _{(α)₂₅₀ = 1,75}	(α) ₂₅₀ = 1,14
Ethylate... = + 223°6	+ 124°9	+ 78°42	(α) ₂₀₀ / _{(α)₂₅₀ = 1,79}	(α) ₂₇₀ = 1,16

Les chiffres concernant les pouvoirs rotatoires de la préparation par l'éthylate sont ceux correspondants au carbure obtenu directement dans cette réaction sans passage par l'éthoxy-méthyl-cyclohexène.

L'étude de l'activité optique des différentes fractions de distillation du carbure obtenu finalement par la méthode à l'éthylate, montre que le pouvoir rotatoire diminue d'une fraction à l'autre. Cet abaissement est vraisemblablement dû à une racémisation partielle survenue au cours du chauffage par le bisulfate de potassium. En effet, si on trace les cordes de dispersion pour ces différentes fractions selon la règle de Darrois (12), on obtient des droites concourantes en un seul point situé sur l'abscisse, ces fractions ne contenant que le corps actif et le racémique. L'intersection de ces droites avec celle représentative de la quinoléine par contre n'est pas un point unique, donc l'abaissement du pouvoir rotatoire de cette préparation n'est pas dû à une racémisation mais à la présence de plus de deux corps.

Action de l'acide chlorhydrique et passage aux cétones correspondantes.

L'acide chlorhydrique gazeux et sec réagissant sur le méthyl-1 cyclohexadiène-2.4 racémique et actif, obtenus par l'éthylate peut conduire à deux dérivés chlorés possibles :



Les dérivés halogénés obtenus selon les indications de Courtot et Pierron (13) après hydrolyse et oxydation sulfochromique conduisent aux cétones correspondantes, séparées par leurs semicarbazones. La forme I en accord avec la théorie polaire est largement prédominante, 95 0/0.

C'est ainsi que le méthyl-1 cyclohexadiène-2.4 racémique donne naissance au dérivé chloré Eb₁₀ = 70°-72°, $d_{4}^{22} = 1,002$, $n_D^{25} = 1,48386$, puis après passage aux cétones à une semicarbazone F = 158° correspondant à I (14) et à une petite

quantité se trouvant en queue de cristallisation à $F = 177^{\circ}\text{--}178^{\circ}$ (14); II. Le α -méthyl-1 cyclohexadiène-2.4 de son côté fournit d'abord un dérivé chloré $Eb_{12} = 75^{\circ}\text{--}78^{\circ}$, $d_4^{20} = 0,9947$, $n_D^{17,5} = 1,48444$. $(\alpha)_{D_{12}} = +21,2$, $(\alpha)_{D_{12}} = +18,6$ indice de dispersion : 1,14. La semicarbazone $F = 161^{\circ}\text{--}162^{\circ}$ possède, en tenant compte de la racémisation les pouvoirs rotatoires suivants : $(\alpha)_{D_{12}} = -26^{\circ},9$, $(\alpha)_{D_{12}} = -23^{\circ},9$ $c = 5$ 0/0 alcool) et sa dispersion est de 1,12.

(1) HARRIES et SPIAWA-NEYMAN, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1909, 42, 693; HARRIES, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1912, 45, 809; WILLSTATTER et HATT, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1912, 45, 1464. — (2) A. W. CROSSLEY, *J. chem. Soc.*, 1904, 25, 1403. — (3) N. D. ZELINSKY et GORSKY, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1911, 44, 2312. — (4) K. W. KOHLRAUSCH et R. SEKA, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1935, 68, 528. — (5) BEDOS et RUYER, *C. R. Ac. Sc.*, 1933, 302, 671. — (6) F. HOFMANN et P. DAMM, *Mill. Schles. Kohlenf.*, 1925, 3, 97; *Chem. Centr.*, 1925, 1, 2342. — (7) Amylate de sodium TRUFFAULT, *Bull. Soc. chim.* (5), 1934, 398; BERLANDE, *ibid.* (5), 1942, 648. — (8) R. WILLSTATTER et D. HATT, *loc. cit.* — (9) EIJKMANN, *Chem. Weekbl.*, 6, 699-712; *Chem. Centr.*, 1909, II, 2146. — (10) C. HARRIES, *Annalen*, 395, 255. — (11) N. D. ZELINSKY, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1908, 41, 2485. — (12) E. DARMOIS, *Ann. Chim. Phys.*, 1911, 22, 247. — (13) COURTOT et PIERRON, *Bull. Soc. chim.* (4), 1929, 45, 289. — (14) A. KOETZ et GUTT, *J. für prakt. Ch.*, 2, 80, 498; A. KOETZ et STEINHORST, *Annalen*, 279, 20; A. KOETZ et STEINHORST, *Annalen*, 279, 22.

Institut de Chimie, Montpellier (Hérault).

N° 7. — Sur quelques réactions de l'hypochlorite d'éthyle; par MM. MOUSSERON et P. FROGER (14.8.44).

Durand et Naves (1) ont montré que si on fait agir l'hypochlorite d'éthyle sur les magnésiens, on constate la permutation du groupement MgX par le chlore électropositif; ces mêmes auteurs ont envisagé l'action du chlorure de trichlorométhanesulfonique (2); Truchet (3) a étudié également le chlorure de benzène sulfonyle. Nous avons examiné l'action de l'hypochlorite d'éthyle en série cyclique afin de vérifier si elle s'accompagnait d'une isomérisation.

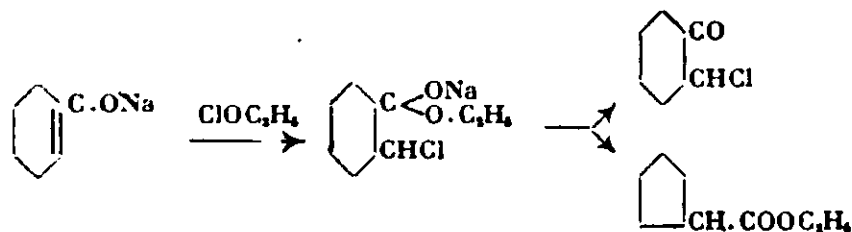
I. — *Action sur le chlorure de benzyle magnésium.* — On isole ainsi une fraction bouillant vers 170° qui, par oxydation permanganique conduit à l'acide benzolique, montrant que le dérivé obtenu est du chlorure de benzyle et non de l'*o*-chlorotoluène, ce dernier provenant d'une transposition comparable à la réaction de Tiffeneau et Delange (4).

II. — *Action sur le méthyl-2-cyclohexylmagnésium.* — Il a été prouvé que l'hypochlorite d'éthyle n'apportait aucun changement spatial, le dérivé chloré prenant ainsi naissance étant identique au composé de départ; la vérification en a été faite en carbonatant le magnésien et en étudiant l'anilide; ce dernier $F. 105^{\circ}\text{--}106^{\circ}$ étant invariable (5).

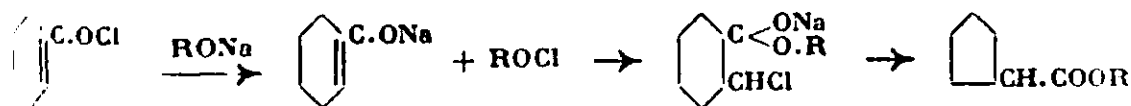
III. — *Action du phénylacétylène sodé.* — La sodation étant effectuée à l'amidure de sodium, l'hypochlorite d'éthyle conduit au phénylacétylène chloré $Eb_{12} = 75^{\circ}$, avec un rendement médiocre alors que Truchet à partir du chlorure de benzène sulfonyle a pu l'obtenir facilement.

IV. — *Action du malonate d'éthyle sodé.* — On isole le chloromalonate d'éthyle, $Eb = 220^{\circ}$.

V. — *Action de la cyclohexanone sodée.* — Après action de l'amidure de sodium en défaut, on ajoute l'hypochlorite d'éthyle qui provoque une réaction très violente, même à 0° ; on obtient par distillation fractionnée une fraction $Eb_{12} = 90^{\circ}$, correspondant à la chloro 2-cyclohexanone identifiée par addition de méthylate de sodium avec formation de cyclopentanecarbonate d'éthyle selon Favorsky (6), et une fraction de tête renfermant l'excès de cyclopentanecarbonate d'éthyle caractérisé par passage à l'amide de l'acide en C_5 . Le mécanisme suivant peut être invoqué :



La réaction de Favorsky pourrait donc s'interpréter suivant :



L'extension de l'électropositivité relative du chlore permet d'expliquer une série de réactions anormales en série cyclanique, et sera exposée par la suite. La forme précédente d'action de la chloro-2 cyclohexanone peut se justifier par l'action du chlore à 0° sur la cyclohexanone sodée en émulsion étherée, donnant à côté des dérivés polychlorés une chlorocétone instable à la lumière solaire, avec libération de ClH à odeur étherée, s'enflammant souvent spontanément et paraissant avoir la structure de l'hypochlorite de cyclohexényle.

En conclusion, l'hypochlorite d'éthyle se comporte d'une manière générale comme un composé renfermant un chlore électropositif, fonctionnant selon Durand et Naves comme de l'éthylate de Chlore.

(1) DURAND et NAVES, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1925, 37, 717, 1147. — (2) DURAND et NAVES, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1927, 41, 632. — (3) TRUCHET, *Ann. Chim.* (10), 1931, 16, 386. — (4) TIPPENEAU et DELANGE, *C. R. Ac. Sc.*, 1903, 137, 573. — (5) SKITA, *Annalen*, 1923, 431, 16. — (6) FAVORSKY, *J. phys. Chim. Russe*, 1920, 50, 582.

N° 8. — Sur l'amination de quelques cétones alicycliques ; par M. MOUSSERON (14.6.44).

Harlay (1) a montré qu'un certain nombre de cétones peuvent être réduites et transformées en amines sous l'action du nickel actif déplacé par le zinc d'une solution ammoniacale de sulfate de nickel.

La méthyl-3-cyclohexanone active fournit la méthyl 3-cyclohexylamine avec un rendement de 60 0/0, dans les proportions de 85 0/0 de *trans* et de 15 0/0 de *cis* (cette dernière amine est séparée sous forme de benzoate, tandis que l'amine *trans* est séparée à l'état de tartrate acide). En opérant sous 20 kilos de pression à 60° selon la technique de Mignonac (2), la même cétone conduit à un mélange des deux isomères dans des proportions assez voisines.

La méthyl 2-cyclohexanone donne l'amine correspondante, mais avec un rendement plus faible de 35 0/0.

La cyclohexane dione-1.2 conduit à l'octohydrophénazine, F. 106°-107° (3) montrant que dans cette réaction d'amination, les deux groupements carboxylés ne sont pas semblables; seules les traces de cyclohexanediamine-1.2 prennent naissance.

Signalons qu'en opérant dans les mêmes conditions en remplaçant le sulfate de nickel par le chlorure de platine, on saisit la formation à partir de la méthyl-3-cyclohexanone active d'une petite quantité de méthyl-3 cyclohexylamine presque exclusivement *trans* (75 0/0) et l'amine secondaire; cette réaction est semblable à celle obtenue lors de la réduction en présence de platine de l'oxime de la méthyl-3-cyclohexanone (4).

(1) HARLAY, *C. R. Ac. Sc.*, 1941, 218, 304; *Bull. Soc. Pharm. Paris*, 1943. — (2) MIGNONAC, *C. R. Ac. Sc.*, 1921, 172, 223. — (3) GODCHOT, *C. R. Ac. Sc.*, 1925, 180, 444. — (4) MOUSSERON et GRANGER, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1940, 7, 58.

N° 9. — Préparation et constantes de quelques carbures de la série du cyclohexadiène; par MM. MOUSSERON et F. WINTERNITZ (14.6.44).

Comme nous l'avons montré dernièrement (1), la déshalogénation des dérivés dibromés cyclaniques par l'éthylate de sodium selon la méthode de Hoffman et Damm (2), permet seule l'obtention de produits purs et exempts d'isomères.

L'application plus étendue de cette méthode nous a permis la préparation de quelques homologues supérieurs du cyclohexadiène, notamment les méthyl-, éthyl-, *n*-propyl-, isopropyl-, *n*-butyl- et phényl-cyclohexadiènes-2.6.

En effet, l'action de l'éthylate de sodium sur les dibromures-1.2 alcoyl-1 cyclohexanes, obtenus par bromuration des cyclènes correspondants, eux-mêmes préparés par déshydratation des alcoyl-cyclanols tertiaires, se fait avec un bon rendement, augmentant quand on s'élève dans la série.

La constitution du dérivé éthoxy-cyclénique intermédiaire qui résulte de la réaction de déshalogénation (2), a été également démontrée. En effet, le produit auquel donne ainsi naissance le méthyl-1 dibromo-1.2 cyclohexane, hydrogéné au platine et traité par le pentachlorure de phosphore nous a conduit à un dérivé chloré dont le magnésien, par carbonatation, fournit un acide qui caractérisé par son anilide F. 105°-106° s'est montré identique avec l'acide méthyl-1 cyclohexane-carbonique-2 déjà décrit par Skita (3). Il s'agit donc du méthyl-1 éthoxy-2 cyclohexène-6.

D'un autre côté, l'étude des constantes physiques des carbures, nous a montré

qu'après plusieurs tours de distillation sur du sodium et à l'aide d'une colonne de 1 m. 50 ils peuvent être considérés comme débarrassés de toute impureté.

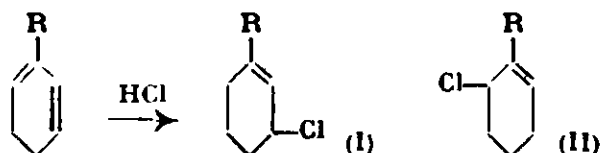
	Eb.	d_{18}^{18}	n_D^{18}	n_D^{18}	Δn d	η g cm/sec.
(4) Méthyl-1-cyclohexadiène-2.6	107°-8°	0,8272	1,4662	1,4840	216.10°	688.10°
(4) Diméthyl-1.4	127°	0,8252	1,4631	1,4811	222	
(5) Ethyl-	133°	0,8404	1,4650	1,4831	215	791
Iso-propyl-	151°-2°	0,8450	1,4704	1,4890	221	
<i>n</i> -propyl-	155°-7°	0,8489	1,4743	1,4928	219	1090
<i>n</i> -butyl-	180°	0,8499	1,4737	1,4925	221	1120
(5) Phényl-	235°-9°	F = 53°-55°				

On voit donc, que les points d'ébullition, densités et indices de réfraction varient régulièrement pour toute la série. Il n'y a pas d'exagération pour les valeurs de la réfraction moléculaire. La dispersion spécifique de Darmois (6) semble pouvoir être appliquée également à ces carbures. Remarquons enfin l'augmentation de la viscosité et les très faibles variations de la tension superficielle avec les substitutions (29,7-31 dynes-cm).

(1) M. MOUSSERON et F. WINTERITZ, *Comm. Soc. Chim.*, Montpellier, mars 1944. — (2) F. HOFMANN et DAMM, *Chem. Centr.*, 1925, 1, 2342. — (3) SKITA, *Annalen*, 1923, 431, 16. — (4) Cf. N. ZELINSKY, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1908, 41, 2630. — (5) Cf. A. BERLANDE, *Bull. Soc. Chim.*, 1942, (5), 9, 644. — (6) DARMOIS, *C. R. Ac. Sc.*, 1920, 171, 952.

N° 10. — Action de l'acide chlorhydrique sur quelques alcoyl-1 cyclohexadiène-2.6; par MM. MOUSSERON et F. WINTERITZ (14.6.44).

Bien que la fixation des hydracides sur les carbures précédemment décrits se fait selon la règle de Thiele, la présence d'un radical alcoyl peut donner lieu à deux isomères (I et II) et la position de l'atome d'halogène par rapport au substituant à une isomérisie *cis-trans* dans le cas du méthyl-1-cyclohexadiène-2.4.



L'identification à l'aide de leurs semicarbazones des cétones obtenues par hydrolyse et oxydation simultanées des dérivés chlorés préparés selon Courtot et Pierron (1), nous a montré, qu'en ce qui concerne l'isomérisie de position, une des formes est prépondérante et c'est précisément celle qui peut être prévue par la théorie des polarités. Le rôle de groupement directeur semble devoir être attribué au radical alcoyl polarisé négativement, l'atome de chlore se trouvant dans tous les cas étudiés en position 3 par rapport à la substitution (1). Il en est de même dans le cas du diméthyl-1.4-cyclohexadiène-2.6, le groupement méthyl en 1 jouant le rôle d'atome-clef.

Remarquons, que le phényl-1-cyclohexadiène-2.6 ne donne pas de dérivé chloré dans les conditions de l'expérience.

	Eb.	d_{18}^{18}	n_D^{18}	Semi-carbazones
Méthyl-1 chloro-3 cyclohexène ..	65°	1,001	1,4779	199°-201° (2)
Diméthyl-1.4	71°	1,008	1,4805	138°-139° (3)
Ethyl-	75°	1,005	1,4791	240° (4)
Isopropyl-	85°	1,010	1,4886	177°-178° (5)
<i>n</i> -propyl-	85°-87°	1,011	1,4889	162°-163°
<i>n</i> -butyl-	96°	1,027	1,4952	166°-167°

Nous voyons donc, que par analogie avec les autres termes de la série, l'attribution de la forme 1 aux dérivés *n*-propyl et *n*-butyl, conformément à la théorie des polarités, est vraisemblable.

D'autre part, par action d'iodure de méthylmagnésium, selon Berlande (6) sur le méthyl-1 chloro-5-cyclohexène-3 (7), nous avons obtenu le diméthyl-1.5 cyclohexène-3, Eb = 116°-120°, d_{18}^{18} = 0,8449, n_D^{18} = 1,4473 qui, par hydrogénation au platine nous a conduit au diméthyl-1.3-cyclohexane, Eb = 120°, d_{18}^{18} = 0,7693, n_D^{18} = 1,4212.

Une comparaison des constantes et du spectre Raman de ce produit avec

des deux diméthyl-1.3-cyclohexanes *cis* et *trans* déjà décrits (8 et 9), nous a montré qu'il s'agit de la forme *cis* contenant de faibles quantités de *trans*.

Donc, lors de l'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur le méthyl-1 cyclohexadiène-2.4 (7), le chlore se fixe principalement en position *cis* par rapport au méthyle, en supposant, que le passage par le magnésien ne change pas la configuration spatiale de la molécule.

(1) COURTOT et PIERRON, *Bull. Soc. Chim.*, 1929 (4), p. 289. — (2) KNÖVENAGEL, MOTTER, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1904, **37**, 4464. — (3) O. WALLACH, *Annalen*, t. **307**, p. 191; BREDI, *J. f. prakt. Ch.* (2), t. **33**, p. 401. — (4) BLAISE et MAIRE, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **3**, p. 419. — (5) O. WALLACH, *Annalen*, t. **360**, p. 69. — (6) A. BERLANDE, *Bull. Soc. Chim.*, 1942 (5) **9**, 644. — (7) M. MOUSSERON et F. WINTERNITZ, *Comm. Soc. Chim.*, Montpellier, Mars 1944. — (8) O. MILLER, L. PIAUX et J. LECOMTE, *Bull. Soc. chim. belge*, 1936, **46**, 123. — (9) E. CANALS, M. MOUSSERON et P. PEYROT, *Bull. Soc. Chim.*, 1942, (5), **10**, 48.

N° 11. — Sur les spectres Raman de quelques cyclohexadiènes;
par E. CANALS, MM. MOUSSERON et F. WINTERNITZ (14.6.44).

Cette étude complète les essais physiques effectués sur quelques cyclohexènes substitués (E. CANALS, M. MOUSSERON, L. SOUCHE et P. PEYROT, *C. R.*, 1936, **202**, 1519). Pour les cyclohexadiènes des difficultés se présentaient: sensibilité à la lumière, polymérisation possible (constatée sur certains d'entre eux par variation de la densité et de l'indice de réfraction); petite quantité de substance obtenue, d'où la technique adoptée:

- 1° Une seule excitation par 4358 Å;
- 2° Durée des poses inférieures à quatre heures;
- 3° Utilisation d'un condenseur à grande ouverture;
- 4° Fente du collimateur de 250 μ .

Chaque cliché donnait en moyenne 15-20 raies Raman; nous ne signalons que les raies principales.

Méthyl - 1 cyclohexadiène-2.4	860 ff (1); 952 Ff (1); 995 ff; 1177 Ff; 1215 f; 1407-1458 (b); 1577 F; 3040 f (1).
Méthyl - 1 cyclohexadiène-2.6	796 ff; 962 ff; 1005 Ff; 1163 Ff; 1177 Ff; 1220 f; 1444 Ff; 1600 F; 3039 f (1).
Diméthyl - 1.4 cyclohexadiène-2.6	821 ff; 952 ff; 1000 ff; 1034 ff; 1172 ff; 1220 ff; 1434 f; 1453 Ff; 1586 Ff; 1632 Ff.
Éthyl-1 cyclohexadiène-2.6	840 ff; 1005 Ff; 1167-1182 (b); 1434 F (1); 1590 Ff; 1668 f (1) 3030.
n - propyl - 1 cyclohexadiène-2.6	884 ff (b); 952 ff (b); 1034 ff; 1172 f (1); 1215 Ff; 1430-1453 (b); 1586 FF; 2928 (b).
Isopropyl - 1 cyclohexadiène-2.6	891 ff; 952 ff; 1000 ff; 1172 ff; 1448 F (1); 1591 F; 1632 F; 1668 F.
n - butyl cyclohexadiène - 2.6	865 ff; 962 ff; 1000 ff; 1063 f (1); 1205 Ff; 1430-1453 (b); 1586 F; 1645 FF.

En comparant ces spectres à ceux de dérivés cyclohexéniques et benzéniques correspondants, nous avons constaté comme l'a fait KOHLRAUSCH (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1935, **68**, 528) pour le cyclohexadiène-1.3, que ces corps sont purs.

La raie $\wedge$ (C-C) du cyclohexadiène (846 Ff) varie de fréquence avec les substitutions. La raie $\wedge$ (CH₂) 1427 du cyclohexadiène se retrouve avec une légère variation de fréquence dans tous les diènes-2.6 substitués, mais pour les deux derniers, apparition d'une bande couvrant un assez grand espace spectral.

La raie $\wedge$ (C-C) 1573 du cyclohexadiène, subit également des variations de fréquence; ainsi la fréquence diminue légèrement avec l'augmentation du nombre d'atomes de carbone de la substitution jusqu'à la substitution propyl.

La position de CH₂ par rapport à la double liaison fait sentir une influence avec une variation faible pour le diène en 2.4 mais importante pour celui en 2.6; à noter encore une différence pour le n-propyl et l'isopropyl.

En outre, à partir de C, et dans la même région, on observe l'apparition d'une raie supplémentaire toujours forte (1632, 1668, 1645, 1645, 1632 et 1668 pour l'isopropyl).

**N° 12. — Sur la chloro-2 cyclohexylamine;
par M. MOUSSERON (14.6.44).**

La chloro 2-cyclohexylamine a été obtenue par le procédé modifié d'Osterberg et Kendall (1) par action de Cl_2P sur l'amino 1-cyclohexanol-2 en milieu benzénique. Son dédoublement optique a été réalisé par cristallisation fractionnée du tartrate *d*-neutre :

$$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +16^{\circ},45 \quad [\alpha]_{\text{D}}^{25} = +14^{\circ},65$$

dans l'alcool à 85°; après séparations successives jusqu'à invariabilité du pouvoir rotatoire, on obtient le tartrate *d* de l'amine *l* :

$$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -19^{\circ},80 \quad [\alpha]_{\text{D}}^{25} = -17^{\circ},40$$

conduisant à la chloro-2 cyclohexylamine active :

$$\text{Eb}_{\text{H}} = 84^{\circ} \quad d_{20} = 1,082 \quad n_{\text{D}}^{25} = 1,4920 \quad [\alpha]_{\text{D}}^{25} = -56^{\circ},3 \quad [\alpha]_{\text{D}}^{25} = -49^{\circ},9 \quad \text{Cl O/O} : 26,5$$

L'activité optique est voisine de celle de la chloro-2 cyclohexylamine obtenue par action directe de PCl_5 sur l'amino-1 cyclohexanol-2 actif. En solution dans l'alcool absolu, on trouve (sol. à 1' 0/0) :

$$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -69^{\circ},0 \quad [\alpha]_{\text{D}}^{25} = -61^{\circ},6$$

en solution benzénique :

$$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -52^{\circ},0 \quad [\alpha]_{\text{D}}^{25} = -46^{\circ},0$$

La transformation de cette amine en chloro 2-cyclohexanol a été réalisée par désamination nitreuse à 10° :

$$\text{Eb}_{\text{H}} = 85^{\circ} \quad d_{20} = 1,142 \quad n_{\text{D}}^{25} = 1,4906$$

Traité par la soude à froid selon Bartlett (3), le chloro 2-cyclohexanol reste pratiquement inaltéré et le dosage montre que 5 0/0 seulement d'alcali disparaissent après purification alcaline, le produit présente des caractères voisins des précédents. La chlorhydrine ainsi isolée possède la structure *cis* ce qui a été confirmé par passage à la cyclohexanone par chauffage avec la soude selon Bartlett.

Il semble donc que l'action de Cl_2P sur l'amino 1-cyclohexanol 2-*trans* (4) ait conduit principalement par stéréoisomérisation à la chloro 2-cyclohexylamine *cis*, vérifiant les indications de Bartlett (5) selon lesquelles l'élimination d'un halogène ou d'un hydroxyle sur un noyau alicyclique s'accompagnait d'une inversion de Walden. A partir du tartrate *d* de l'amine-1. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -19^{\circ},80$ et après purification, on isole le chloro 2-cyclohexanol *cis* actif :

$$\text{Eb}_{\text{H}} = 87^{\circ} \quad d_{20} = 1,137 \quad n_{\text{D}}^{25} = 1,4890 \quad [\alpha]_{\text{D}}^{25} = -19^{\circ},5 \quad [\alpha]_{\text{D}}^{25} = -17^{\circ},2$$

$$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -31^{\circ},4 \quad [\alpha]_{\text{D}}^{25} = -27^{\circ},7 \text{ (alcool absolu)} \quad [\alpha]_{\text{D}}^{25} = -17^{\circ},2 \quad [\alpha]_{\text{D}}^{25} = -15^{\circ},2 \text{ (benzène)}$$

En faisant agir PCl_5 sur le (méthyl-amino) 2-cyclohexanol, on isole le (méthyl-amino) 2-chloro 1-cyclohexane :

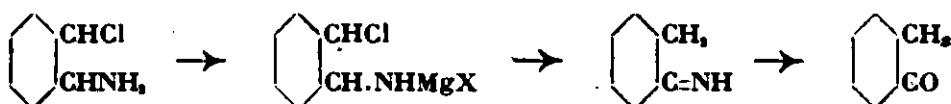
$$\text{Eb}_{\text{H}} = 84 \quad d_{20} = 1,051 \quad n_{\text{D}}^{25} = 1,4814$$

(1) J. Amer. Chem. Soc., 1920, 42, 2616. — (2) Bull. Soc. Chim. (4), 1933, 58; 864. — (3) J. Amer. Chem. Soc., 1935, 57, 226. — (4) C. R. Ac. Sc., 1932, 194, 981. — (5) J. Amer. Chem. Soc., 1937, 59, 802.

**N° 13. — Action des organo magnésiens sur les chloro-2 cyclohexylamines;
par M. MOUSSERON (14.6.44).**

L'action de $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ sur la chloro 2-cyclohexylamine, en milieu étheré dilué, conduit après hydrolyse à l'amine non altérée; mais si l'on vient à évaporer l'éther de façon à faire fuser la masse, l'amine est transformée presque intégralement en cyclohexanone (semicarbazone F. 165°-166°, N = 26,5) qui, par oxydation permanente donne l'acide adipique F. 149°-150°.

Il semble que, conformément aux idées de Tiffeneau (1), le stéréoisomère cyclohexanique *cis* conduit à la cyclohexanone, alors que le dérivé *trans* fournirait la cyclohexylaldéhyde. Le mécanisme pourrait être le suivant, la cyclohexylcétimine peu stable (2) s'hydrolysant avec élimination de NH_3 :



Le (méthyl-amino) 2-chloro 1-cyclohexane fournit également la cyclohexanone avec libération de méthylamine.

Dans des conditions identiques, la chloro-2-méthyl-2-cyclohexylamine donne avec $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ la méthyl-2-cyclohexanone (semicarbazone F. $190^\circ\text{--}191^\circ$).

Cette technique permet de fixer la position de l'aminogène dans les amino-1-cyclohexanols-2-substitués; ainsi Kotz et Merkel (3) ont établi par une technique compliquée la constitution du méthyl-4-amino-2-cyclohexanol-1. De notre côté, en traitant par $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ le dérivé chloré résultant de l'action de Cl_2P sur l'amine alcool, on parvient à la méthyl-3-cyclohexanone (semicarbazone F. $184^\circ\text{--}185^\circ$ et non à la méthyl-4-cyclohexanone (semicarbazone F. $197^\circ\text{--}198^\circ$), conformément à la structure adoptée par les auteurs cités.

Nous pensons compléter ces résultats par l'étude d'autres chlorocyclanyllamines.

- (1) *C. R. Ac. Sc.*, 1937, **205**, 1412; 1943, **216**, 857. — (2) *Ann. Chim.* (11), 1934, **2**, 256. — (3) *J. f. prat. Chem.* (2), 1926, **118**, 62.

N° 14. — Préparation de molybdates d'ammonium par voie humide en milieu de pH variable; par M. Henri GUITER (15.344).

La composition et l'aspect physique des molybdates d'ammonium, préparés par cristallisation fractionnée, dépendent du pH du milieu liquide dans lequel ils ont pris naissance et de la nature des anions présents (chlorhydrique ou acétique).

Mode d'obtention des molybdates d'ammonium.

Il est identique à celui des molybdates de sodium (1) et de potassium (2). Dans chaque essai, nous mettons en jeu $\frac{\text{MoO}_3}{80}$ mol. g. Le pH maximum atteint en ajoutant de l'ammoniaque à la dissolution de paramolybdate d'ammonium est 10,4. Le pH minimum atteint par addition d'acide acétique est 2,2 (sensiblement inférieur à la valeur correspondante des autres métaux alcalins, l'acétate d'ammonium étant peu dissocié); par l'acide chlorhydrique nous atteignons des valeurs négatives du pH pour deux essais, l'un $-0,4$, l'autre $-0,7$. Les additions considérables d'acides entraînent l'apparition de précipités blancs, solubles dans un excès d'acide chlorhydrique. Il n'y a pas redissolution uniquement pour le pH chlorhydrique 0,9 et le pH acétique 2,2.

Les courbes de neutralisation obtenues en portant les pH en ordonnées et les cm³ d'acide en abscisses se différencient nettement de celles correspondant au sodium et au lithium: elles ne présentent pas de point d'inflexion accusé pour le tétramolybdate en présence d'ions chlorhydriques et, inversement, les deux courbes ont un point d'inflexion très important pour le paramolybdate. Elles se rapprochent des courbes relatives au potassium: le saut de pH correspondant au molybdate normal ne va que de 7 à 8 (au lieu de 7 à 12); celui du paramolybdate va de 2 à 6,2 en présence d'ions chlorhydriques (très peu accusé pour le potassium aux environs de 3) et de 4 à 6,2 en présence d'ions acétiques (au lieu de 4,8 à 6,2).

La durée d'apparition des premiers cristaux à la température du laboratoire a varié de un jour à deux mois. Elle est donc beaucoup plus courte que pour les sels des autres métaux alcalins.

Analyse des produits obtenus.

Une prise d'essai est pesée, distillée avec de la soude en excès, et l'ammoniac, recueilli dans de l'acide sulfurique titré, est dosé par retour. Dans le résidu de distillation, le molybdène est titré par acidimétrie à deux indicateurs. L'eau est dosée par différence.

Molybdates d'ammonium obtenus.

a) *En présence d'ions chlorhydriques.* — 1° Pour les pH inférieurs à 0,3, il apparaît au bout de deux mois, dans une eau-mère très visqueuse et de volume très faible des cristaux de chlorure d'ammonium. Pour pH = 0,3 le même dépôt se produit après une obtention préalable de molybdate très acide.

2° De pH 0,3 à 1 nous obtenons des octo- et décamolybdates très acides. Pour

pH 0,3 nous obtenons en deux jours d'abondants cristaux blancs, bleuissant ultérieurement sous l'action de la lumière. Ils répondent à la formule $8 \text{ MoO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{O}$. Le précipité blanc provoqué par addition d'acide dans la liqueur correspondant à pH 0,9 est constitué par un octomolybdate hydraté $8 \text{ MoO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 19 \text{ H}_2\text{O}$. Ces deux sels sont peu solubles dans l'eau. Enfin, la solution de laquelle a précipité l'octomolybdate hydraté, laisse déposer en un mois une poudre jaune clair constituée par un décamolymolybdate hydraté $10 \text{ MoO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$.

Les phénomènes observés jusqu'à présent sont analogues à ceux que nous avons notés pour le potassium.

3° De pH 2,6 à 3 nous obtenons en quelques jours un précipité cristallin blanc de tétramolybdate. Pour pH 2,6 il apparaît en un jour le sel heptahydraté $4 \text{ MoO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ et, un mois plus tard, le sel dihydraté $4 \text{ MoO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$. Pour pH 3, se dépose en 15 jours le sel trihydraté $4 \text{ MoO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$, et, ultérieurement, du trimolybdate.

1° De pH 3 à 5,9 se forme en un mois un dépôt blanc, cotonneux, de trimolybdate $3 \text{ MoO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$.

b) *En présence d'ions acétiques.* — 1° De pH 2,2 à 3,5 nous obtenons immédiatement (pour pH 2,2) ou en quelques jours du tétramolybdate dihydraté quand il a précipité rapidement, et anhydre quand il a cristallisé lentement, $4 \text{ MoO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{O}$ anhydre ou $2 \text{ H}_2\text{O}$. Pour pH 3,2 la cristallisation offre un optimum et le produit anhydre se présente en beaux cristaux.

2° De pH 3,7 à 5,9 apparaît le trimolybdate, anhydre jusqu'à pH 4,6 $3 \text{ MoO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{O}$. Ce sel anhydre présente l'aspect de concrétions calcaires. De pH 4,6 à 5,9 nous retrouvons le sel décrit plus haut $3 \text{ MoO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$.

c) *Le paramolybdate.* — A partir de solutions de paramolybdate ayant subi des additions d'ammoniaque, de pH 6,2 à 6,4, apparaît au bout d'un mois en beaux cristaux incolores le paramolybdate répondant à la formule $12 \text{ MoO}_3 \cdot 5(\text{NH}_4)_2\text{O}$. Je me range à l'avis de MM. Travers et Malaprade (3) pour adopter les coefficients 12 et 5, plutôt que 7 et 3. Pour pH 6,2 j'obtiens le paramolybdate hydraté à $12 \text{ H}_2\text{O}$, en accord avec Rammelsberg (4), mais dès pH 6,4 le sel cristallise anhydre.

d) *Le molybdate normal.* — De pH 6,8 à 10,4 dans des solutions fortement ammoniacales se déposent en deux mois de gros cristaux incolores dont les dimensions atteignent l'ordre du centimètre pour pH 9,8. Ils sont constitués par du molybdate normal anhydre, $\text{MoO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{O}$.

Conclusions.

Notre étude ne nous a permis de mettre en évidence aucun sel qui n'ait déjà été décrit; nous avons simplement fixé les limites de pH dans lesquelles apparaissent les divers sels complexes, souvent avec des degrés d'hydratation variés selon le pH, ce qui a valu à certains degrés d'hydratation d'être contestés, tel le paramolybdate d'octahydraté de Rammelsberg. Il semble que ce soit surtout par leur affinité pour l'eau qu'agissent les acides, puisque c'est toujours dans le milieu de pH plus faible que nous obtenons les sels les moins hydratés.

Les courbes de neutralisation du sel d'ammonium se rapprochent sensiblement de celles du sel de potassium, encore qu'elles ne soient point identiques. Elles s'apparentent à celles des molybdates de sodium et de lithium.

Le comportement des solutions soumises à la cristallisation est très analogue à celui des solutions de molybdates de potassium pour les pH chlorhydriques inférieurs à 1 et pour les pH supérieurs à 6,2. Dans la zone intermédiaire la formation considérable de tétramolybdate et de trimolybdate différencie les sels d'ammonium

(1) GUITER, *Bull. Soc. Chim.* (5^e série), 1942, 9, 622. — (2) GUITER, *Bull. Soc. Chim.* (5^e série), 1943, 10, 261. — (3) TRAVERS et MALAPRADE, *Bull. Soc. Chim.*, 1926, 89, 1567. — (4) RAMMELSBURG, *Pogg. Ann.*, 1866, 127, 298.

Faculté des Sciences, Montpellier (Hérault).

N° 15. — Méthodes d'analyse volumétrique des sels complexes; par Émile CARRIÈRE et Henri GUITER (15.344).

L'étude de nombreux sels complexes, que nous avons entreprise, nous a amenés à essayer de doser volumétriquement, soit par oxydation-réduction, soit par neutralisation, les divers constituants que nous avions à étudier. Nous avons donc généralisé ou établi un certain nombre de méthodes volumétriques utilisables pour les vanadates, les chromates, les molybdates, les tungstates.

En règle générale, nous séparons les deux constituants du sel complexe en le dissolvant dans un acide minéral fort ou dans l'ammoniaque (dans le cas des sels

cuivreux, cuivriques, d'argent, de nickel et de cadmium), puis en précipitant l'ébullition le cation par du carbonate de sodium. Par filtration nous séparons carbonate du cation et le sel de sodium de l'anion. Dans un certain nombre de cas tel celui des molybdates de plomb, la méthode est inemployable, une partie du plomb passant à l'état de plombite alcalin; on en est réduit à utiliser la faculté du sulfure de molybdène de donner un sulfosel soluble qui n'a pas son équivalent pour le sulfure de plomb. Au contraire, dans le cas des sels d'ammonium, aucune séparation préalable n'est nécessaire, et nous dosons l'anion dans le résidu sodique provenant du dosage de l'ammoniaque.

A. — DOSAGES PAR RÉDUCTION — OXYDATION.

I. — Réduction par le gaz sulfureux. Oxydation par le permanganate titré.

Les anhydrides correspondant aux moins lourds des métalloïdes-métaux étudiés le vanadium et le chrome, se laissent facilement réduire par un courant de gaz sulfureux. Le vanadium passe de la valence 5 à la valence 4, le chrome de la valence 6 à la valence 3. Les deux homologues supérieurs, le niobium et le molybdène n'offrent pas cette même possibilité; pas plus que le tungstène à la ligne suivante de la classification périodique. (Nous n'avons pu faire porter nos observations sur le tantale, n'ayant pu nous en procurer.) Une ligne plus bas encore, l'oxyde d'uranium hexavalent se réduit par simple chauffage à U_3O_8 .

Dans les cas du vanadium, du chrome et de l'uranium, il nous sera donc possible de revenir, par du permanganate titré, aux valences maxima.

Pour le vanadium, une étude approfondie a montré que ce procédé de dosage constituait la méthode de choix (1).

Pour l'uranium, l'oxydation de U_3O_8 en UO_3 par le permanganate de potassium est un dosage volumétrique classique.

En ce qui concerne le chrome, nous avons vérifié que l'oxydation par le permanganate de potassium nous ramenait bien à la valence 6. Il faut opérer en milieu sulfurique et à la température d'ébullition du liquide. Il est souhaitable que la solution chromique soit assez étendue pour que sa propre coloration ne gêne pas l'observation de la teinte du permanganate, lorsque celle-ci apparaît. Bien entendu le dosage manganométrique du chrome ne semble pas aussi commode que le dosage iodométrique, contrairement à ce que nous verrons pour le vanadium. Il est néanmoins praticable avec succès.

II. — Réduction par les hydracides halogènes, dosage d'iode par l'hyposulfite titré

Les hydracides sont, comme le gaz sulfureux, des réducteurs peu énergiques. Le vanadium et le chrome se laissent encore réduire de la même façon que par l'anhydride sulfureux, tandis que le niobium, le molybdène et le tungstène restent à leur valence maxima. Le dosage iodométrique du chrome est classique et constitue une méthode de choix. Pour le vanadium, la réduction par les acides bromhydrique et iodhydrique à l'ébullition est très longue; elle dure plusieurs heures (2); si bien qu'il y a incertitude sur l'arrivée au terme de la réaction. Le brome ou l'iode sont distillés, le brome recueilli dans une solution d'iodure de potassium, dont l'iode libéré est titré, l'iode dans une solution titrée de thiosulfate en excès, qui est dosé par retour. Dans les conditions optimales (acidité chlorhydrique 2 à 3 N), une distillation de cinq heures n'amène qu'à 30/100 de la réduction totale.

III. — Réduction par le zinc, oxydation par le permanganate titré.

Le zinc est un réducteur beaucoup plus énergique que les précédents; sous son influence, le vanadium et le niobium sont réduits de la valence 5 à la valence 4; le chrome de la valence 6 à la valence 3, le molybdène et le tungstène (3) de la valence 6 à la valence 4. Ces réductions sont en général assez irrégulières. Elles peuvent être satisfaisantes en milieu chlorhydrique et à la condition d'utiliser un gros excès de zinc.

B. — DOSAGES PAR NEUTRALISATION.

I. — Dosage alcalimétrique d'un sel de métal lourd.

Une solution d'un sel de métal lourd fait virer à la teinte acide un certain nombre d'indicateurs colorés. Si nous lui ajoutons de la soude titrée, l'hydroxyde insoluble

du métal lourd précipite. Avec un indicateur convenablement choisi, le virage se produit lorsque tout l'hydroxyde est précipité, par conséquent, lorsque tout le radical acide est passé à l'état de sel de sodium. Nous avons ainsi vérifié que la phénol-phtaléine convient bien pour appliquer ce principe au dosage du sulfate de cuivre. Le résultat obtenu ne diffère que de 0,5 0/0 de celui fourni par l'iodométrie. La concordance est donc excellente.

II. — Séparation d'un métal à l'état de carbonate, dissolution dans un excès d'acide sulfurique litre et dosage par retour avec de la soude titrée.

Lorsque nous avons précipité le cation d'un sel complexe à l'état de carbonate, après avoir lavé le précipité, nous jetons le filtre dans un excès d'acide sulfurique titré. Nous portons à l'ébullition pour chasser le gaz carbonique, puis nous neutralisons l'excès d'acide sulfurique par de la soude titrée.

La méthode peut être appliquée aux métaux alcalino-terreux avec un indicateur coloré quelconque. Pour les métaux à hydroxydes insolubles, il faudra opérer en présence de méthyl-orange, car la phtaléine ne virerait qu'après précipitation de la base insoluble.

III. — Précipitation d'un anion sous forme de sel de benzidine et neutralisation par la soude en présence de phtaléine.

La méthode de Knorre (5) pour le dosage des tungstènes solubles, sépare l'anhydride tungstique par précipitation sous forme de tungstate de benzidine. Ce tungstate de benzidine est ensuite calciné au rouge sombre et l'on pèse l'anhydride tungstique obtenu. Nous avons voulu généraliser cette méthode au dosage des vanadates (5) et des molybdates (6). La calcination du molybdate de benzidine entraînait une perte sensible d'anhydride molybdique trop volatil; pour pallier à cet inconvénient, nous avons eu l'idée de porter le molybdate de benzidine, lavé sur son filtre, dans de l'eau. Par ébullition, le sel de benzidine est hydrolysé et l'on peut doser l'acide par la soude titrée, en présence de phénol-phthaléine, sur laquelle n'agit point la benzidine. Ce mode de dosage est applicable aux nombreux acides à sels de benzidine insolubles.

IV. — Dosages alcalimétriques par emploi de deux indicateurs colorés.

En traçant la courbe représentant les pH en fonction des cm³ d'acide ou de base ajoutés à un sel, on constate l'existence de sauts considérables de pH lorsque l'on passe sur la composition correspondant à un sel donné. Si deux indicateurs colorés virent au cours de deux de ces sauts, il est possible de doser le sel étudié, d'après la quantité d'acide ou de base ajoutée entre les deux virages.

C'est ainsi que les vanadates de sodium ont le pH de leur solution qui varie de pH 3 à pH 6 (virage hélianthe) quand on passe sur le bivanadate ($2 V_2O_5, Na_2O$) et de pH 7 à pH 11 (virage phthaléine) sur le vanadate normal (V_2O_5, Na_2O); les molybdates de sodium de pH 1,5 à pH 4,8 (virage hélianthe) sur le tétramolybdate ($4 MoO_3, Na_2O$) et de pH 6,5 à pH 11 (virage phthaléine) sur le molybdate normal (MoO_3, Na_2O).

Ces deux anhydrides sont donc susceptibles d'être dosés par acidimétrie, même s'ils sont mélangés à des bases ou acides forts (à la condition, cependant, que les solutions soient étendues).

Conclusion.

L'ensemble des méthodes volumétriques étudiées se prête à des dosages rapides et extrêmement faciles à mettre en œuvre.

(1) GUITER, *Ann. Chim.* (11^e série), 1941, 15, 5. — (2) GUITER, *Ann. Chim.* (11^e série), 1941, 15, 5. — (3) RIZA BERKEM, Thèse de doctorat, Montpellier, 1939. — (4) KNORRE, *Ber.*, 1905, 38, 783. — (5) CARRIÈRE et GUITER, *Bull. Soc. Chim.* (5^e série), 1940, 7, 66. — (6) CARRIÈRE et LASRI, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 1271.

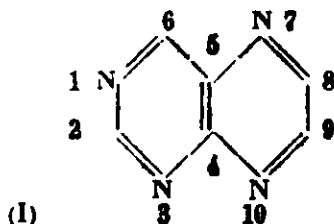
N° 16. — Étude sur les ptérines de synthèse. I. Thioptérines; par MM. Michel POLONOVSKI, Roger VIELLEFOSSE et Marcel PESSON (26.4.44).

Nous avons, au cours de travaux récents (1) (2), établi l'action de certains dérivés ptéridiniques de synthèse, sur les tests d'avitaminose B₁ du Pigeon et du Rat. En particulier, l'acide isoxanthoptérinecarboxylique décrit par Purrmann (3), a montré, chez ces animaux, à des doses 5 fois plus fortes, la même activité que la vitamine B₁.

Cet acide, et quelques autres dérivés de synthèse de même structure, présentent en solution alcaline, au voisinage de pH 8 ou 9 une fluorescence bleue en ultra-violet, disparaissant par addition de faibles quantités d'hydrosulfite de sodium et reparaissant par agitation à l'air. Le même phénomène avait été constaté pour les pigments de l'hypoderme ventral de *Cancer Pagurus* (4) et pour le pigment naturel extrait des écailles de cyprinidés (5). Ce dernier, pour lequel avait été proposé le nom de fluorescyanine, a été également étudié par Hüttel et Sprengling (6), qui, à partir de 26 kg. de peaux de poissons, ont isolé 274 mg d'une ptérine répondant à la formule C₁₁H₁₀O₄N₄, et à laquelle ils ont donné le nom d'ichtyoptérine.

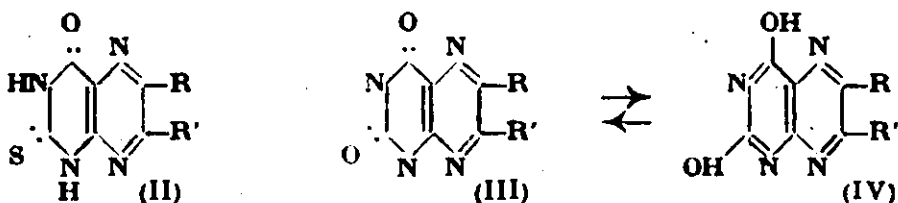
L'existence d'un atome de soufre dans le noyau thiazolique de la vitamine B₁₂, et la découverte récente faite par W. Kogchara (7), (8) d'une ptérine soufrée dans l'urine : l'urothion (C₁₁H₁₀O₄N₄S₂) nous ont incité à étudier l'influence de l'introduction d'un atome de soufre dans la molécule de ptérine.

Nous avons utilisé pour désigner ces substances la terminologie de Wieland adoptée par les auteurs allemands (voir en particulier 8); la « ptéridine » étant le groupement pyrimidine (1). Remarquons en passant que cette désignation n'est



pas très heureuse, les terminaisons de ce type étant généralement réservées à des bases azotées complètement hydrogénées.

Les premiers composés nouveaux réalisés au cours de ce travail répondent à une formule du type II, ce qui en fait des 2 thio (*) — oxo-8.9 — R. R' 1-6, 2-3 tétrahydroptéridines, très voisins, par conséquent des composés du genre des lumazines déjà décrites (13, 15) ou 2.6-dioxo-8.9-R. R'-1.6, 2.3 tétrahydroptéridines (III) que l'on peut écrire sous une forme tautomère (IV) ou 2-6 dihydroxyptéridine.



Le point de départ de nos condensations fut la 2 thio-6 oxy-4.5 diamino-pyrimidine décrite par Traube (9) que nous avons condensée successivement avec le glyoxal, l'ester mésoxalique, le benzile.

Nous avons alors constaté que, contrairement aux dérivés III $\rightleftharpoons$ IV ces ptérines soufrées ne présentaient aucune fluorescence dans l'ultra-violet quelles que soient les conditions de pH.

Mais si on les traite par l'eau oxygénée en milieu alcalin, on fait apparaître une fluorescence intense en même temps que la formation quantitative d'acide sulfurique par désulfuration de la molécule.

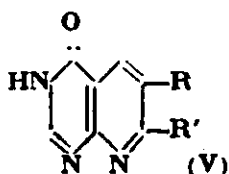
Peters, dans une communication privée signalée dans un mémoire de R. Robinson et M. L. Tomlinson (9) a fait mention de cette inhibition de la fluorescence par l'introduction d'un groupe thio dans les dérivés pyrimidiniques; mais nous

(*) Nous avons désigné par le préfixe « thio » le groupement C = S de ces hétérocycles. Nous aurions pu utiliser le préfixe thione en nous inspirant de la règle proposée par Grignard pour les fonctions C : O des hétérocycles azotés : bien qu'on ne puisse les considérer comme des fonctions cétones Grignard conseillait quand même le préfixe « oxo ». Mais presque tous les auteurs ayant adopté le préfixe thio pour la fonction C = S des hétérocycles azotés nous nous en sommes tenu à cet usage.

l'avons cependant pas retrouvé de travail expérimental de ces auteurs sur ce point particulier de la fluorescence. Notons qu'ils avaient préparé une 2-thio-6-hydroxy-8-phényl-ptéridine.

De son côté Koschara (7) signale que l'urothion acquiert par oxydation au permanganate une fluorescence verte, mais les plus récents travaux de cet auteur (8) placent les atomes de soufre en dehors du cycle ptéridinique, sur une chaîne latérale.

Nous avons cherché à élucider ce phénomène de réapparition de la fluorescence par la désulfuration en isolant les produits obtenus après le traitement à l'eau oxygénée. Nous avons tout d'abord attribué à ces produits une formule du type V



En nous fondant sur les résultats obtenus par Traube (9), dans des conditions expérimentales notablement différentes il est vrai, pour la désulfuration de la 2-thio-6-amino purine en adénine : Traube opérait en milieu acide fort et à chaud.

Mais les dosages d'azote, rendus difficiles par l'énergie avec laquelle ces substances retiennent de l'eau (*), ne cadraient pas avec cette formule, la différence correspondant à un atome d'oxygène supplémentaire. La détermination des caractères physiques (points de fusion, spectres d'absorption et de fluorescence) devait nous conduire à identifier ces produits désulfurés avec les 2,6-dihydroxyptéridines correspondantes (IV).

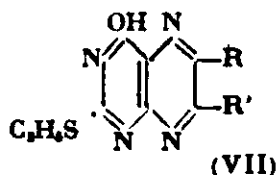
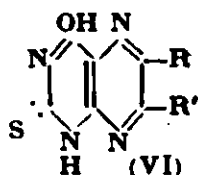
Quelle pouvait être la raison de ce manque de fluorescence des dérivés sulfurés ? L'action du soufre, par sa seule présence ne paraissait pas devoir justifier cet effet. L'introduction de cet élément sous diverses formes (métalloïdique, hydrogène sulfuré) dans des solutions aqueuses alcalines de dérivés de structure IV n'en modifie nullement la fluorescence.

Restait la question d'une différence de structure de la molécule et plus particulièrement d'une modification dans la disposition des doubles liaisons.

Nous avons émis l'hypothèse que, dans ces ptérines, la fluorescence était liée à la présence de trois doubles liaisons conjuguées dans le noyau pyrimidinique.

C'est le cas des 2,6-dihydroxyptéridines (IV). Cette structure en dépit de l'analogie habituelle de comportement du soufre et de l'oxygène n'apparaîtrait pas dans le cas des dérivés sulfurés qui resteraient sous la forme II correspondant aux 2-thio-6-hydroxy-8,9-R-R'-1,6,2,3 tétrahydroptéridine. A la rigueur, en admettant la migration de l'hydrogène en 1 on aurait une forme tautomère du type VI (2 thio-6-hydroxy-8,9-R-R'-2,3-dihydroptéridine). De toute façon on ne retrouverait pas les 3 doubles liaisons conjuguées.

S'il en était ainsi, les dérivés 2-alcylthio répondant à une formule du type VII devraient présenter la fluorescence caractéristique.



C'est ce que nous avons pu vérifier avec deux dérivés éthylés : la 2-éthylthio-6-hydroxyptéridine et la 2-éthylthio-6-hydroxy-8,9 diphényl-ptéridine.

Ces deux composés ont été obtenus, soit par condensation du glyoxal et du benzile avec la 2-éthylthio-6-hydroxy-4,5 diaminopyrimidine, soit par éthylation directe, par le bromure d'éthyle et le sodium des 2-thio-ptéridines correspondantes.

La 2-éthylthio-6-hydroxy-4,5 diaminopyrimidine a été préparée à partir du dérivé aminoaminé en 4, décrit par T. B. Johnson et C. O. Johns (11) en appliquant la même technique que C. O. Johns et Emil J. Baumann (12) pour la 2-méthylthio-6-hydroxy-4,5 diaminopyrimidine.

Nous avons constaté que l'éthylation augmente la solubilité de ces composés dans l'eau et l'alcool.

Les deux ptéridines ainsi obtenues présentent une fluorescence bleue intense en lumière ultra-violette, ne disparaissant que difficilement par l'hydrosulfite de sodium, mais reparaissant ensuite par agitation à l'air. La fluorescence de ces

* Il a été nécessaire de chauffer sous vide, souvent au-dessus de 100° pour obtenir le produit anhydre. Voir à ce sujet H. WIELAND et R. PURRMANN, *Lieb. Ann.*, 1940, 344, 163.

composés est en elle-même une preuve que la présence de l'élément soufre n'est pas la cause de la non fluorescence des thioptéridines.

Nous pensons apporter prochainement de nouveaux arguments expérimentaux en faveur de nos conceptions.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

2-thio-6-oxo-1,6, 2,3-tétrahydroptéridine $C_5H_4ON_2S$. — 1 g. de 2 thio-6-hydroxy-4,5-diamino pyrimidine sont dissous dans 100 cm³ d'acide sulfurique normal. On porte à l'ébullition pour faciliter la dissolution et à la solution encore chaude, on ajoute une solution de 0,5 g. de glyoxal commercial dans 20 cm³ d'eau.

Il se sépare après quelques minutes de repos des cristaux brun jaune qu'on essore. La masse cristalline est redissoute dans 25 cm³ de soude 2 N et décolorée par ébullition au noir animal. On filtre chaud et verse directement dans une solution bouillante de 50 cm³ d'acide chlorhydrique 2 N. Cette opération répétée trois fois donne 0,8 g d'un produit cristallin jaune citron qui est lavé à l'eau et séché. Il est insoluble dans l'eau et les solvants organiques.

Ce produit, en solution alcaline, n'est pas fluorescent.

$C_5H_4ON_2S$ Calc. N 31,10 S 17,79 Tr. N 31,41 (Dumas) S 18,53 17,82 18,21

Désulfuration. — 0,810 g de 2 thio-6-hydroxyptéridine sont dissous dans 10 cm³ d'ammoniaque concentrée diluée au demi; on ajoute 5 cm³ de perhydroxyl à 30 0/0 en poids. On observe dans un premier temps une coloration brun rouge fugace suivie d'une décoloration presque complète de la solution.

On laisse en contact quelques heures, puis concentre sous vide au bain-marie au sixième de son volume. Par refroidissement le produit cristallise. Après essorage et recristallisation dans l'acide acétique normal, puis dans l'eau, on obtient 0,25 g de substance très légèrement colorée en jaune; sa solution aqueuse présente en ultra-violet une fluorescence bleue identique à celle de la lumazine décrite par Kuhr et Cook (13).

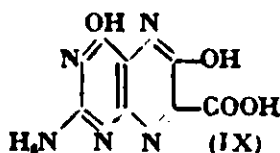
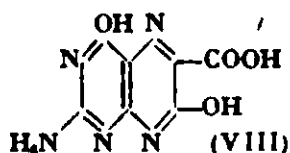
$C_5H_4O_2N_2$ Calc. N 34,14 Trouvé N 33,68 34,15 (Kjeldahl).

Acide 2-thio-6-oxo-9-hydroxy-1,6, 2,3-tétrahydroptéridine-8-carboxylique $C_5H_4O_4N_2S$. — 0,900 g de 2 thio-6-hydroxy-4,5-diamino-pyrimidine sont dissous dans 100 cm³ d'acide acétique N. On ajoute 2,2 g d'hydrate d'ester mésoxalique (14). La solution devient jaune orange; on chauffe 30 minutes au reflux et laisse refroidir. Il se sépare des cristaux colorés en jaune parfois difficiles à essorer qu'on purifie par redissolution dans la soude 2N, décoloration au noir et recristallisation en versant chaud dans l'acide chlorhydrique 2N bouillant. Par refroidissement il se sépare des cristaux retenant énergiquement de l'eau et qu'il est nécessaire de chauffer à 140° sous vide pour rendre anhydres.

$C_5H_4O_4N_2S$ Calc. N 23,33 S 13,34 Trouvé N 23,37 S 13,18.

Il reste pour ce composé une indécision sur la position en 8 ou en 9 du groupement carboxylique.

Dans le cas du produit de condensation de la 2.4.5 triamino-6 hydroxypyrimidine avec l'ester mésoxalique, il a été décrit deux produits différents: l'acide isoxanthoptérine carboxylique correspondant à la formule VIII et l'acide xanthoptérine carboxylique correspondant à la formule IX (3). Le premier se formant en milieu neutre ou acide faible, le second en milieu acide fort.



Le premier a une fluorescence bleue, disparaissant en milieu très alcalin, le second une fluorescence jaune verte, identique à celle de la flavine, mais stable en milieu alcalin.

Le composé décrit ici n'est pas fluorescent et nous n'avons pas, de ce fait, d'indication sur l'isomère obtenu.

Mais il existe un autre caractère distinctif entre ces deux corps: le dérivé VIII peut se décarboxyler quantitativement par simple chauffage sous courant d'azote à 260° en donnant l'isoxanthoptérine, alors que le dérivé IX ne se décarboxyle pas par simple chauffage. Comme nous avons ici une décarboxylation quantitative sur un produit obtenu en milieu acide faible, nous pensons pouvoir lui attribuer

provisoirement une formule du type iso. Des travaux en cours nous permettront d'élucider ce problème de structure.

Décarboxylation. — Nous avons opéré suivant la technique décrite par Purmann (3) pour l'acide isoxanthoptérine carboxylique. La substance est chauffée sous courant d'azote progressivement jusqu'à 240°. Le gaz carbonique est fixé sur de l'eau de baryte. On filtre après la fin de la réaction, lave le précipité, calcine au creuset de platine et transforme en sulfate de baryum :

Poids de substance	1 ^{er} dosage	0,1472 g	2 ^e dosage	0,1138 g
Calculé SO ₄ Ba	—	0,1430 g	—	0,1106 g
Trouvé SO ₄ Ba	—	0,1449 g	—	0,1090 g

Le produit fortement coloré résultant de la décarboxylation n'est pas fluorescent; la désulfuration par le perhydrol fait apparaître une fluorescence bleue intense.

$C_{12}H_8O_4N_4S$ Calc. S 16,34 N 28,56 Tr. S 15,97 N 26,05 (Kjeldahl).

Le déficit en azote semble s'expliquer par une altération apparente du produit au cours du chauffage à 240°.

Désulfuration. — Passage à l'acide 2.6.9-trihydroxyptéridine-8-carboxylique. $C_{12}H_8O_4N_4$. — 0,600 g d'acide 2-thio-6-oxo-9-hydroxy-1.6.2.3-tétrahydroptéridine-8-carboxylique sont dissous dans 25 cm³ d'eau additionnée de 5 cm³ de soude normale. On ajoute 5 cm³ de perhydrol à 30 0/0; il y a, comme dans le cas de la 2-thio-6-oxo-1.6.2.3-tétrahydroptéridine, apparition d'une coloration rouge fugace puis la solution s'éclaircit.

On laisse en contact quelques heures, puis concentre. Par refroidissement, on obtient un produit cristallin presque incolore qui est devenu assez peu soluble dans l'eau et qu'on peut essorer et laver. C'est le sel de sodium de l'acide 2.6.9-trihydroxy-ptéridine-8-carboxylique à partir duquel on peut repasser à l'acide libre par traitement à l'acide chlorhydrique 2N.

$C_{12}H_8O_4N_4$ Calc. N 24,99 Trouvé N 25,09 et 24,78 (Kjeldahl).

En solution alcaline la substance ainsi obtenue présente en lumière ultraviolette une fluorescence bleue intense.

2-thio-6-oxo-8.9-diphényl-1.6, 2.3-tétrahydroptéridine $C_{24}H_{16}ON_4S$. — 4,40 g de 2 thiol-6-hydroxy-4.5-diamino pyrimidine sont chauffés à 200° sous courant d'azote dans 10 g de benzile pendant 5 heures. Après refroidissement de la masse on épuise par 50 cm³ de soude 2N bouillante, laisse refroidir vers 60° pour permettre la cristallisation du benzile en excès et essore encore chaud. La solution alcaline est précipitée par un courant de gaz carbonique, on essore et redissout le produit jaune obtenu dans l'eau bouillante; on décolore au noir, filtre et verse la solution encore chaude dans 75 cm³ d'acide acétique 2N bouillant.

La masse précipitée est redissoute dans l'alcool bouillant et filtrée pour séparer une petite quantité de diamine entraînée.

Par dilution de la solution alcoolique dans 3 fois son volume d'eau et ébullition prolongée on obtient 1,50 g de beaux cristaux jaune orangé. F. 195°-196°.

Le produit est légèrement soluble dans l'éther, soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau. Il n'est pas fluorescent.

$C_{24}H_{16}ON_4S$ Calc. N 16,86 S 9,65 Tr. 16,86 17,01 (Dumas) S 9,66.

Désulfuration. — Passage à la 6.7-diphényllumazine de Ganapati. 1,10 g de 2 thio-6-oxo-8.9 diphényl-1.6.2.3 tétrahydroptéridine sont dissous dans 50 cm³ de soude 2N; on ajoute 15 cm³ de perhydrol à 30 0/0 en poids. On note comme dans les cas précédents une coloration rouge fugace puis décoloration presque complète de la solution. On laisse en contact quelques heures, puis la solution est versée dans 75 cm³ d'acide sulfurique 2N. Le précipité formé, redissous dans de la soude 2N est traité au noir, puis reprécipité par l'acide sulfurique 2 N. Après trois opérations analogues on obtient 0,35 g d'une poudre microcristalline à peine colorée en jaune fondant à 319° et donnant une fluorescence bleue en milieu alcalin.

$C_{24}H_{16}O_2N_4$ Calc. N 17,71 Trouvé N 17,34 (Kjeldahl).

Ce dérivé serait identique à la 2.6-dihydroxy-8.9 diphénylptéridine, décrit par Ganapati (15) sous le nom de 6.7 diphényllumazine et que nous avons préparé nous-mêmes aux fins d'identification, dans des conditions expérimentales un peu différentes.

Synthèse directe. — 0,44 g de 2.6-dihydroxy 4.5-diamino-pyrimidine (12) sont chauffés à 200° sous courant d'azote dans 2,7 g de benzile pendant 5 heures. Après refroidissement de la masse, on reprend par 10 cm³ de soude 2N bouillante. On laisse refroidir aux environs de 60° pour permettre la cristallisation du benzile

en excès et essore encore chaud. La solution alcaline est portée à l'ébullition en présence de noir animal, on filtre bouillant et verse dans de l'acide acétique 5N à l'ébullition. Le précipité prend progressivement par l'ébullition une structure cristalline. On essore, lave et sèche; on obtient 0,13 g d'un produit légèrement jaune, fondant à 317°. Le point de fusion mélangé avec le produit de désulfuration précédent n'est pas abaissé.

La 2,6-dihydroxy 8,9-diphénylptéridine ainsi obtenue donne une fluorescence bleue en milieu alcalin. Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et l'éther.

$C_{26}H_{18}O_2N_4$ Calc. N 17,71 Trouvé N 17,61 (Kjeldahl).

2-éthylthio-6-hydroxy-4,5-diaminopyrimidine $C_8H_{10}ON_4S$. — Le point de départ a été la 2-éthylthio-6-hydroxy-4-amino-pyrimidine que nous avons préparée d'après la technique de Johnson et Johns (8) (F. 218°-219°).

17 g d'éthylthio-6-hydroxy-4-amino-pyrimidine sont dissous dans 300 cm³ d'eau contenant 3,5 g de soude; on ajoute 8,5 g de nitrite de sodium. Après dissolution on ajoute 14,5 g d'acide acétique pur, on obtient un précipité d'abord blanc passant progressivement au bleu. On maintient en contact pendant une nuit et essore.

Le dérivé nitrosé, ainsi obtenu, est traité, encore humide, au bain-marie par 50 à 60 cm³ de sulfure d'ammonium à 10 0/0; il se dissout progressivement. Lorsque la solution est limpide, on la porte à l'ébullition à l'air, le soufre précipité est séparé par filtration de la solution encore bouillante. Par refroidissement la diamine cristallise. On la purifie par recristallisation dans l'alcool. F. 194°-195°.

$C_8H_{10}ON_4S$ Calc. N 30,09 Trouvé N 30,56 (Kjeldahl).

2-éthylthio-6-hydroxyptéridine. $C_8H_8ON_4S$.

a) *Préparation à partir de la 2-éthylthio-6-hydroxy-4,5-diamino-pyrimidine.* — 2 g de diamine sont dissous dans 50 cm³ d'eau à l'ébullition; on ajoute 1 g de glyoxal dissous dans 10 cm³ d'eau. Il apparaît une coloration jaune orangé, puis un produit jaune brun précipite; on maintient l'ébullition quelques minutes et on refroidit dans la glace. Le précipité essoré est purifié par plusieurs recristallisations dans l'alcool.

On obtient 0,750 g d'une substance jaune clair, cristallisée en longues aiguilles. F. 233°-234°, soluble dans l'eau et l'alcool chaud.

La solution alcaline présente une fluorescence bleue.

$C_8H_8ON_4S$ Calc. N 26,91 Trouvé N 26,79 et 26,35 (Kjeldahl).

b) *Préparation par éthylation de la 2-thio-6-oxo-1,6,2,3-tétrahydroptéridine.* — 0,36 g de 2-thio-6-oxo-1,6,2,3-tétrahydro-ptéridine sont mis en suspension dans l'alcool absolu; on ajoute 0,046 g de sodium, puis un excès (2 à 3 g) de bromure d'éthyle. On chauffe à l'ébullition au reflux pendant 2 heures en ajoutant de temps en temps un peu de bromure d'éthyle pour compenser les pertes. On filtre pour séparer le bromure de sodium et concentre. On obtient un produit cristallisé qui peut être recristallisé dans l'alcool et qui fournit des cristaux fondant à 233°-234°, identiques à ceux de la préparation précédente. La fluorescence présente les mêmes caractères.

2-éthylthio-6-hydroxy-8,9-diphénylptéridine. $C_{26}H_{18}ON_4S$.

a) *Préparation à partir de la 2-éthylthio-6-hydroxy-pyrimidine.* — 1 g de diamine est dissous à chaud dans 20 cm³ d'alcool absolu; on ajoute 1,1 g de benzile et chauffe au reflux. Au bout de 20 minutes il commence à se déposer un produit cristallin jaune. On chauffe encore 10 minutes puis laisse refroidir et essore. On fait recristalliser deux fois dans l'alcool, on obtient 0,56 g d'un produit jaune très clair fondant à 261°-262° et donnant en solution alcaline une fluorescence bleue.

b) *Préparation, par éthylation, de la 2-thio-6-hydroxy-8,9-diphényl-1,6,2,3-tétrahydroptéridine.* — 0,070 g de sodium sont dissous dans 15 cm³ d'alcool absolu; on porte à l'ébullition au reflux et ajoute 0,500 g de 2-thio-6-hydroxy-8,9-diphényl-1,6,2,3-tétrahydroptéridine. Il y a apparition d'une coloration brun rouge au cours de la dissolution. On ajoute alors un excès (environ 1 g) de bromure d'éthyle et on maintient l'ébullition pendant une heure. Après refroidissement de la solution qui est devenue jaune clair, on ajoute de l'acide acétique jusqu'à réaction acide,

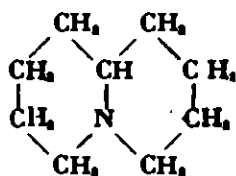
lière, évapore à sec et reprend par l'alcool bouillant. Après recristallisation dans l'alcool on obtient des aiguilles très peu colorées, fondant à 260°.

$C_{10}H_{12}ON_2S$ Calc. N 15,55 Trouvé N 16,18 et 15,65 (Kjeldahl).

(1) M. POLONOVSKI, R. G. BUSNEL, P. CHAUCHARD, H. MAZOUÉ, M. PESSON et R. VIEILLEFOSSE, Comptes rendus 1944, 218, 218 (sous presse). — (2) R. G. BUSNEL, P. CHAUCHARD, H. MAZOUÉ, M. PESSON, R. VIEILLEFOSSE et M. POLONOVSKI, C. R. Soc. Biol., 1944 (sous presse). — (3) R. PURRMANN, Lieb. Ann., 1941, 548, 284. — (4) M. POLONOVSKI, J. VERNE, R. G. BUSNEL et M. PESSON, C. R. Soc. Biol., 1943. — (5) M. POLONOVSKI, R. G. BUSNEL et M. PESSON, Comptes rendus, 1943, 217, 163. — (6) HUTTEL et SPRENGLING, Lieb. Ann., 1943, 54, 69. — (7) W. KOSCHARA, Hoppe Seyler's Z. physiol. Chem., 1943, 277, 284. — (8) W. KOSCHARA, Hoppe Seyler's Z. physiol. Chem., 1943, 279, 44. — (9) W. TRAUBE, Lieb. Ann., 1904, 331, 64. — (10) R. ROBINSON et M. L. TOMLINSON, J. of the Chem. Soc., 1935, p. 467. — (11) T. B. JOHNSON et C. O. JOHNS, Am. Chem. J., 1905, 34, 173. — (12) C. O. JOHNS et J. BAUMANN, J. of Biol. chem., 1913, 14, 381. — (13) R. KUHN et A. H. COOK, Ber., 1937, p. 761. — (14) Synthèses organiques PALFRAY et TREFOUEL, p. 338, Masson, 1935. — (15) K. J. GANAPATI, Indian Chem. Soc., 1937, 14, 627.

**N° 17. — A propos de la structure de la cytisine;
par MM. Michel POLONOVSKI et Henri LECOQ (7.7.44).**

Dans une étude (1) sur la dégradation de la molécule de cytisine, nous étions arrivés à la conclusion que le noyau de cet alcaloïde était identique au composé pyridocolique préparé synthétiquement par G. R. Clemo et G. Ramage (2). Par une

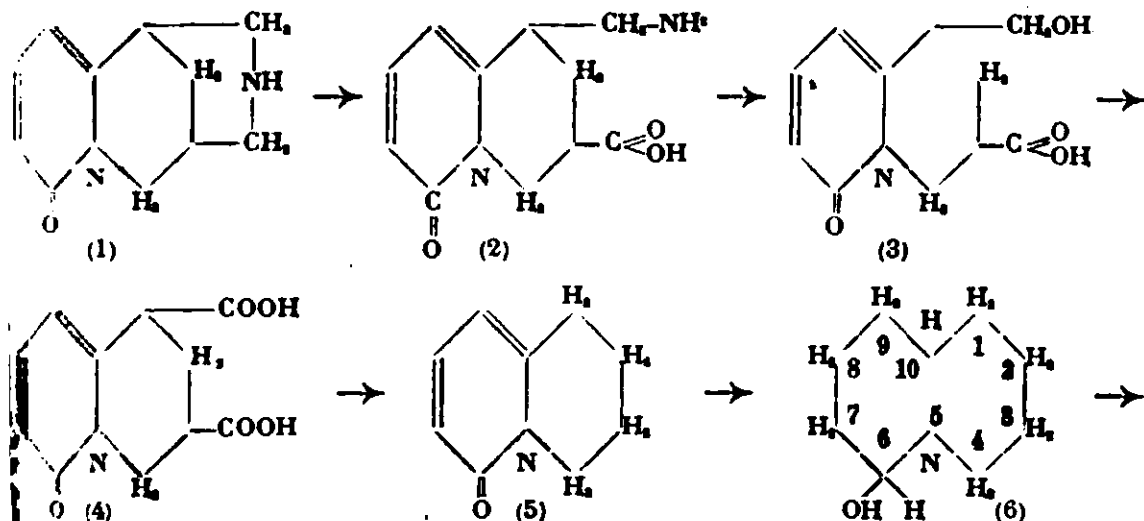


voie nouvelle nous apportons donc une confirmation aux résultats des travaux de Ing (3), de même qu'à ceux de Späth et de Galinovsky (4) sur la structure moléculaire de cette base.

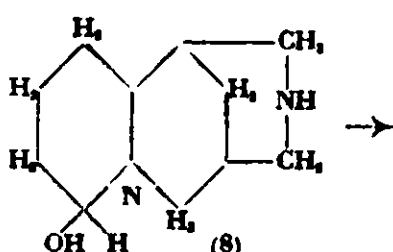
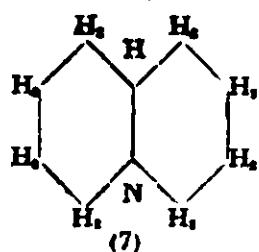
Notre mémoire était achevée au début de l'année 1939, et un pli cacheté était déposé à cette date à la Société Chimique de France, à Paris :

**Sur la structure de la cytisine,
par Michel POLONOVSKI et Henri LECOQ (*).**

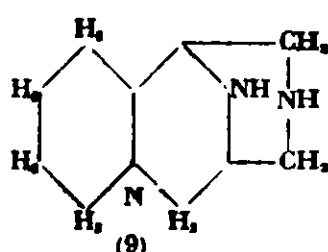
Par une série de travaux, qui seront publiés ultérieurement, nous sommes arrivés à établir la structure de la cytisine d'une façon certaine; en effet, l'oxydation de la cytisine base (1) nous a fourni l'acide cytisique (2), que nous avons désaminé; le produit désaminé (3) a été oxydé une nouvelle fois (4) et ensuite décarboxylé; le composé ainsi obtenu (5), soumis à la réduction catalytique au noir de platine nous a donné un dérivé de la pyridocoline soit l'hydro-oxy-6-octahydro-pyridocoline, mp 71°-72° (6); cette dernière soumise à une réduction plus énergique, méthode de



(*) Pli cacheté (n° 791, déposé le 5 juillet 1939. Ouvert à la séance du 7 juillet 1944.



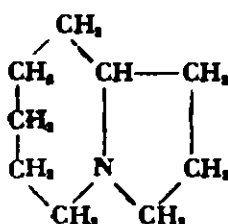
Picrate F. 242°.



F. 124° Picrate F. 254°.

Clemmensen, a donné l'octahydropyridocoline (7) qui est identique à celle préparée par synthèse par Clemo et ses collaborateurs. Nous avons réduit de même la cytisine base par le procédé au noir de platine (8) et la méthode de Clemmensen (9); nous avons ensuite étudié l'action de l'eau oxygénée sur les nouveaux composés obtenus ».

Or, dans le courant de l'année 1939, parut un travail de Prelog et Seiwert (5), dans lequel ces auteurs prétendent que le produit préparé par Clemo et Ramage n'a pas la structure pyridocolique, mais un composé bicyclanique de formule asymétrique :



Se fondant sur ces résultats, Späth et Galinovsky (6) critiquent notre travail et concluent que « la formule, que nous établissons à la suite de nos recherches devrait être inexacte, puisque, disent-ils, le produit préparé par Clemo et Ramage n'a pas la structure pyridocolique, mais bien celle qui est indiquée par Prelog et Seiwert ».

A cette allégation nous ferons remarquer :

- 1° Que les travaux de Prelog et Seiwert sont postérieurs à notre étude;
- 2° Qu'ils ne sont susceptibles de modifier en quoi que ce soit la partie expérimentale originale de nos travaux;
- 3° Que la contradiction qui ressort entre l'interprétation qu'on en devrait tirer et les travaux antérieurs ne pourra être levée que par de nouvelles recherches, que nous comptons reprendre dès que les circonstances le permettront.

(1) M. POLONOVSKI et H. LECOQ, *C. R. Académie des Sciences, Paris*, 1942, 214, 912. — H. LECOQ, *Bull. Soc. chim. France*, 1943, 19, 153. — (2) G. R. CLEMO et G. RAMAGE, *Journ. chem. Soc.*, 1931, 2, 437. — (3) R. H. ING, *Journ. chem. Soc.*, 1931, p. 2195 et 1932, p. 2778. — (4) E. SPÄTH et F. GALINOVSKY, *Ber. d. ch. Ges.*, 1932, 65, 1526; 1933, 66, 1338; 1936, 69, 761; 1938, 71, 721. — (5) V. PRELOG et R. SEIWERT, *Ber. d. ch. Ges.*, 1939, 72, 1638. — (6) E. SPÄTH et F. GALINOVSKY, *Ber. d. ch. Ges.*, 1943, 76, 947.

N° 18. — Application des spectres Raman à l'étude des matières grasses. Constitution de quelques acides gras non saturés; par MM. G. DUPONT et F. YVERNAUT (10.344).

Par l'étude des spectres Raman des esters méthyliques obtenus par l'alcoolyse de divers corps gras, les auteurs ont été conduits aux conclusions suivantes :

- 1° L'acide oléique a la configuration stéréochimique *cis*, tandis que l'acide élaïdique a la configuration *trans*.
- 2° Les divers autres acides éthyléniques naturels étudiés (acides linoléique et ricinoléique) ont également la configuration *cis*.
- 3° L'existence de constituants particuliers présents en de faibles proportions a pu être reconnue dans divers corps gras. En particulier dans le beurre, l'existence d'un constituant acétylénique dans la fraction contenant les acides en C₈ ou C₉, et d'un constituant à double liaison en bout de chaîne dans la fraction contenant les acides en C₁₁.

Ces recherches ont été engagées dans l'espoir de compléter, à l'aide des spectres Raman, la méthode d'analyse immédiate des corps gras établie il y a une trentaine d'années par Haller (1). Rappelons que cette méthode consiste à séparer le mieux possible par distillation les esters méthyliques obtenus par l'alcoolyse des corps gras et à caractériser, par leurs propriétés physiques, les constituants des diverses

fractions ou de leurs produits de saponification. Nous espérons que l'emploi des spectres Raman faciliterait cette caractérisation et le dosage des constituants et permettrait de déceler certains d'entre eux qui échappaient aux méthodes d'investigation ordinaires. Sur le premier point, et en ce qui concerne les acides gras saturés, notre espoir a été déçu car il s'est rapidement avéré que ceux-ci ont des spectres pratiquement identiques et d'ailleurs complexes; ils sont constitués de raies larges et peu intenses dont la position et l'intensité ne peuvent être déterminées avec précision.

En revanche, sur d'autres points et en particulier sur la nature des constituants non saturés, la spectrographie Raman donne des indications précieuses. Elle nous a conduits entre autres aux conclusions suivantes :

1° *L'acide oléique a la configuration stéréochimique cis, l'acide élaïdique la configuration trans.* — En effet, les spectres des fractions riches en oléate de méthyle présentent une raie forte et nette de fréquence 1660 cm^{-1} caractéristique d'une double liaison bisécondaire *cis* dans les carbures aliphatiques. Après élaïdisation de l'ester, le spectre présente une raie forte de fréquence 1670 cm^{-1} caractéristique d'une double liaison *trans*. Ce déplacement de fréquence de la raie éthylénique met hors de doute le passage d'une forme *cis* à une forme *trans* et non le passage inverse.

Contrairement à l'opinion ancienne, basée sur l'étude des dérivés bromés (2), les auteurs semblent généralement admettre aujourd'hui que l'acide oléique possède la configuration *cis* et l'acide élaïdique la configuration *trans*. Cette opinion est basée sur les faits suivants qui rapprochent l'acide oléique de l'acide maléique et l'acide élaïdique de l'acide fumarique :

a) L'acide oléique se transforme aisément en acide élaïdique qui est la forme stable (3).

b) L'acide oléique est obtenu par l'hydrogénation catalytique ménagée de l'acide stéarolique (2).

c) L'acide oléique s'hydrogène catalytiquement plus vite que l'acide élaïdique (5).

d) L'acide oléique a une chaleur de combustion légèrement plus élevée que l'acide élaïdique (9450 et 9342°) (6).

Ces faits constituent des présomptions mais non des preuves. Gonzalès (7) a, par exemple, montré que l'hydrogénation partielle des acétyléniques conduit normalement à la forme à point de fusion le plus élevé lorsqu'elle est réalisée par l'H naissant, mais au contraire à la forme à point de fusion le plus bas lorsqu'on opère par catalyse. On ne saurait donc tirer des résultats fournis par l'hydrogénation une conclusion concernant la formule stéréochimique des acides obtenus.

De même, les différences dans les vitesses d'hydrogénation et dans les chaleurs de combustion paraissent bien faibles pour en tirer une certitude. Aussi Rivaïs et Margailan (2) regardent-ils le problème comme non encore résolu. Les résultats donnés par les spectres Raman doivent, pensons-nous, lever le doute, car les fréquences des raies caractéristiques d'une double liaison bi-sécondaire pour les formes *cis* et *trans*, ont été déterminées aujourd'hui sur un nombre élevé de paires d'isomères aliphatiques et ces fréquences ont des valeurs assez bien déterminées pour permettre, dans le cas qui nous occupe, d'avoir toute confiance dans la conclusion à laquelle la méthode conduit.

2° Pour les autres acides éthyléniques que nous avons rencontrés dans cette étude (acides linoléique, ricinoléique) les doubles liaisons se présentent encore sous la configuration *cis*. Par l'action de l'acide nitreux, l'acide ricinoléique subit une élaïdisation, accompagnée, comme pour l'acide oléique, par un déplacement de la raie éthylénique de 1660 à 1670 cm^{-1} , déplacement caractérisant encore un passage de la forme *cis* à la forme *trans*.

3° L'étude des spectres Raman donnés par les fractions légères des esters méthyliques dérivés du beurre de vache nous a permis de constater la présence de raies faibles mais nettes, de fréquence 2035 et 2233 cm^{-1} qui paraissent attribuables à une liaison acétylénique, d'autant que l'hydrogénation catalytique fait disparaître ces raies du spectre des fractions considérées. Il y a donc lieu de penser qu'un acide à liaison acétylénique, de poids moléculaire relativement bas, existe dans le beurre.

La découverte récente d'acides acétyléniques dans divers corps gras (l'acide banique de l'huile d'isano par exemple) (8) donne de la vraisemblance et de l'intérêt à cette conclusion que nous nous proposons de vérifier par des méthodes chimiques dès que les conditions le permettront.

4° Dans l'huile de ricin déshydratée, enfin, le constituant largement dominant est l'acide linoléique 9-12 et non l'isomère 9-11 comme on l'admet généralement. Cette conclusion est d'ailleurs conforme à celle que Priest et Mirush (9) ont récemment tirée de l'étude des indices de diène de divers échantillons de ce corps. D'après ces auteurs un tiers ou un quart seulement du produit de déshydratation serait constitué de corps à doubles liaisons conjuguées et les propriétés siccatives particulières de l'huile de ricin déshydratée seraient, d'après eux, simplement dues à leur teneur élevée en acide linoléique. Une autre raison peut résider, pensons-nous,

dans la présence de constituants acétyléniques. Nous avons en effet décelé un tel constituant dans l'acide undécylénique brut résultant du cracking de l'huile de ricin; il existe vraisemblablement aussi, dans les constituants de tête de l'huile de ricin deshydratée.

A l'appui de cette opinion, nous rappellerons que Faure (10) a montré que de petites quantités d'huile d'isano ajoutées à l'huile de lin amélioreraient nettement la siccativité de cette dernière.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Préparation des esters méthyliques des acides gras.

La préparation des esters méthyliques à partir des corps gras a été faite par le procédé d'alcoolyse décrit par Haller (*loc. cit.*).

Les produits obtenus ont été soumis ensuite à un fractionnement soigné par distillation sous vide. Nous avons parfois concentré les esters des acides éthyléniques à l'aide d'un essorage du produit partiellement cristallisé par un séjour à la glacière.

Les spectres Raman des fractions ainsi séparées ont été ensuite successivement obtenus par les méthodes ordinaires (sur le produit maintenu fondu). On a, dans certains cas, amélioré la qualité du spectre et éliminé le fond continu par addition de 1 à 5 0/0 de nitrobenzène.

Beurre de Vache. — Les fractions suivantes présentent des spectres remarquables :
1° Fraction 92-105/12 mm (C_8 , C_9) 1,1 0/0 du total. Spectre (*) :

844 (b. 1)	888 (f. 1)	1066 (f. 1)	1114 (f. 1)	1302 (n. 2)
1450 (f. 3)	1742 (n. 1)	2037 (f. 1)	2233 (b. 1)	

Les fréquences des raies 2037 et 2233 sont caractéristiques d'une triple liaison. La présence, dans cette fraction, d'une certaine proportion d'un acide acétylénique en C_8 ou C_9 est donc à envisager. Son étude chimique ne pourra malheureusement être reprise que plus tard.

2° Fraction C_{10} 113-122/12 mm (1 0/0).

1071 (b. 1)	1117 (f. 1)	1306 (f. 2)	1443 (f. 3)	1640 (n. 1)
1786 (n. 1)				

La raie de fréquence 1640 caractérise une double liaison en bout de chaîne. Cette constatation est à rapprocher de la présence, constatée par Grün et Wirth (11) de l'acide décenolique dans le beurre.

3° Les fractions passant entre 191 et 210 cm constituent 60 0/0 du total; on en retire une fraction riche en oléate de méthyle par cristallisation et essorage.

Le liquide redistillé donne (fr. 191-199°/6 mm) :

073 (b. 1)	1302 (f. 1)	1440 (f. 3)	1658 (n. 4)	1742 (b. 1)
------------	-------------	-------------	-------------	-------------

Cette fraction présente donc une seule raie de double liaison entre atomes de carbone, raie intense, de fréquence 1658 cm^{-1} , caractérisant une double liaison bi-secondaire *cis*. Cet ester oléique a été transformé en ester élaldique par traitement prolongé à l'aide du peroxyde d'azote (12).

L'élaldate ainsi obtenu (encore souillé d'oléate) nous a fourni le spectre suivant :

1071 (b. 1)	1301 (f. 2)	1441 (f. 3)	1656 (n. 2)
1670 (n. 4)			

L'isomérisation a donc fait apparaître une raie de fréquence 1670 cm^{-1} caractéristique d'une double liaison bi-secondaire *trans*.

Huile de Ricin. — La majeure partie du produit de l'alcoolyse est du ricinoléate de méthyle qui distille à 201° sous 3 mm; $[\alpha]_D^{20} = + 4.75$.

Spectre Raman :

1011 (f. 1)	1068 (b. 1)	1211 (f. 1)	1259 (b. 1)
1307 (b. 1)	1447 (b. 2)	1658 (n. 3)	1743 (n. 1)

Ici encore une raie de fréquence 1658 cm^{-1} vient caractériser une double liaison *cis*. Après traitement par le peroxyde d'azote, on obtient un ricinélaldate de méthyle fondant à 18° (encore souillé de ricinoléate) dont le spectre est le suivant :

850 (b. 3)	1021 (n. 2)	1076 (b. 2)	1178 (b. 1)	1240 (b. 2)
1301 (f. 3)	1443 (f. 3)	1656 (n. 2)	1669 (n. 4)	1743 (n. 1)

(*) Les indications qui suivent les longueurs d'ondes (exprimées en cm^{-1}) signifient respectivement : les lettres b, f, n, des bandes, des raies floues et des raies nettes; les chiffres les intensités relatives.

L'élaldisation a donc, encore ici, accru la fréquence de la raie de double liaison de 1655 à 1669 cm^{-1} .

*L'acide ricinoléique possède donc la structure cis
et l'acide ricinélaidique la structure trans.*

Huile de Pavot. — L'à peu près totalité du produit d'alcoolyse distille entre 204 et 214°/12 mm.

La fraction principale, 207-209/12 mm, dans laquelle doit dominer assez largement le linoléate de méthyle, donne comme spectre Raman :

863 (b. 2)	968 (n. 2)	1079 (b. 2)	1258 (f. 3)	1303 (n. 2)
1446 (f. 4)	1660 (n. 5)	1743 (n. 1)		

Ce spectre est encore caractérisé par la présence d'une seule raie éthylénique, de fréquence 1660 cm^{-1} . Les deux doubles liaisons de l'acide linoléique ont donc vraisemblablement toutes deux la structure *cis*. Nous n'avons pu obtenir ici l'élaldisation par l'action de NO_2 , mais notre conclusion trouve sa confirmation dans les résultats de Y. Inoue et B. Suzuki (13) qui, par hydrogénation sélective de l'acide linoléique, ont obtenu l'acide oléique tandis que celle de l'acide isolinoléique conduit à l'acide élaldique. Ils pensent que vraisemblablement l'acide linoléique est un isomère *cis-cis*; l'étude du spectre Raman vient de montrer qu'il doit, en effet, en être ainsi.

Huile de ricin déshydratée. — Le produit obtenu au laboratoire par l'action déshydratante du bisulfate de sodium, a été soumis à l'alcoolyse. La fraction distillable vers 200°/3 mm donne un spectre pratiquement identique à celui des fractions linoléiques de l'huile de pavot. Une seule raie de double liaison, de fréquence 1660 cm^{-1} , est nettement visible. La présence de doubles liaisons conjuguées devrait faire apparaître une raie de fréquence abaissée. On peut donc conclure de cette étude que l'acide linoléique 9.11, à doubles liaisons conjuguées est absent du mélange ou n'est présent qu'en faibles proportions. C'est l'acide linoléique 9.12 qui, comme dans l'huile de pavot, est le constituant principal du produit.

Undécylène de méthyle. — L'undécylénate de méthyle étudié tout d'abord par nous était préparé à l'aide d'acide undécylénique du commerce simplement redistillé (provenant de la distillation sèche de l'huile de ricin). La majeure partie du produit distillait à 127°-132°/12 mm. Le spectre Raman comportait les raies principales suivantes :

848 (f. 1)	920 (f. 3)	1080 (b. 1)	1295 (f. 3)	1420 (n. 2)
1443 (f. 3)	1644 (n. 4)	1744 (n. 1)	2035 (f. 1)	2233 (b. 1)

Ce spectre présente les raies remarquables suivantes : une raie 1644 caractéristique de la double liaison en bout de chaîne de l'acide indécylénique; 2 raies 2035 et 2233, caractéristiques d'une liaison acétylénique comme celles déjà rencontrées dans le spectre de la fraction C_{11} , provenant du beurre de Vache. La disparition de ces raies par hydrogénation (voir ci-dessous) vient bien démontrer leur caractère. Elles ne sont pas attribuables à l'acide undécylénique lui-même car elles d'existent plus dans le spectre d'un éther méthylique obtenu à partir d'un undécylénate de sodium recristallisé.

On doit donc en conclure à l'existence d'un corps à fonction acétylénique dans les produits de cracking de l'huile de ricin; il est vraisemblable que ce même corps existe dans l'huile de ricin déshydratée et explique, en partie du moins, les propriétés siccatives particulières de cette huile. Nous pensons revenir sur l'étude de ce constituant.

Undécylène de méthyle. — Par hydrogénation catalytique de l'indécylénate à l'aide du nickel de Raney, nous avons obtenu un corps dont le spectre Raman est le suivant :

865 (b. 1)	1073 (b. 2)	1114 (n. 2)	1304 (n. 3)	1450 (f. 4)
------------	-------------	-------------	-------------	-------------

Ce spectre est pratiquement identique à celui des esters saturés d'acides pairs retirés de l'alcoolyse du beurre de Vache. Il n'y a donc pas, comme l'on pouvait s'y attendre, de différence notable entre les spectres des acides pairs et ceux des acides impairs.

(1) C. R., t. 143, p. 657; HALLER et YOUSSEFIAN, C. R., t. 143, p. 803; HALLER, C. R., t. 144, p. 461. — (2) RIVALS et MARGAILLAN, *Les matières grasses*, p. 43. — (3) HARRIES et THIEME, *Ann.*, 1915, 342, 354. — (4) L. M. et R. ROBINSON, *Cent. Bl.*, 1925, 1, 2302. — (5) PAAL et SCHIEDEWITZ, *Ber.*, 1927, 60, 1221. — (6) KEFFLER, R. T., *Ch. des P. B.*, 1930, 49, 465. — (7) *Cent. Bl.*, 1926, II, 183. — (8) CASTILLE, *Ann.*, 1940, 543, 104. — (9) *Ind. Eng. Chem.*, 1940, 32, 1314. — (10) FAUVE, Thèse ingénieur Docteur, Paris, 1943. — (11) GRUN et WIRTH, *Ber.*, 1922, 55, 2206. — (12) BOUDET, *Ann. de Phys. et Ch.*, 1832, t. 50. — (13) Y. INOUE et B. SUZUKI, *Cent. Bl.*, 1931, 1, 2740.

**N° 19. — Réduction explosive au choc des halogénures
par les métaux alcalins; par M. Jean CUEILLERON (11.5.43).**

On trouve dans un article publié en 1897 qu'il suffit pour sécher du tétrachlorure de carbone de l'agiter avec du sodium (1). A la suite d'une explosion violente survenue en se livrant avec du chloroforme à une semblable opération, Staudinger a pris en 1922 divers brevets destinés à couvrir la fabrication de nouveaux explosifs. Ces brevets concernent les réactions explosives, amorcées par un choc, du sodium, du potassium, des alcalino-terreux (en particulier du baryum) et de leurs amalgames sur diverses substances. L'auteur fait agir en particulier des composés oxygénés (CO , liquide, nitrobenzène, nitrates, chlorates), des composés neutres du soufre (S_2C) et des composés halogénés qui, spécifie-t-il, ne doivent pas avoir le caractère de sels (tétrachlorure de carbone, tétra et pentachloréthane, di et tétrachloréthylène, chlorure et bromure de méthyle, chlorures de soufre et de phosphore). Il signale également une action sur l'oxybromure de carbone, l'anhydride sulfureux liquide et sur le chlorure de zinc (2).

L'auteur indique que la puissance de l'explosion décroît (le composé réductible restant le même) lorsqu'on suit l'ordre: alliage sodium-potassium, potassium, sodium, lithium, baryum... et que la puissance de l'explosion décroît aussi (pour

- V Explosion très violente ou très grande sensibilité.
E Explosion forte ou sensibilité moyenne.
e Explosion faible ou difficile à déclencher.
— Pas de réaction ou réaction douteuse.

	K	Na		K	Na
Lithium Chlorure	—	—	Bore Bromure	V	E
— Bromure	—	—	Aluminium Fluorure	E	E
— Iodure	—	—	— Chlorure	E	E
Sodium Fluorure	—	—	— Bromure	E	E
— Chlorure	—	—	Terres rares Chlorure brut ...	e	—
— Bromure	—	—	Thallium Chlorure	e	e
— Iodure	—	—	— Bromure	E	E
Ammonium Chlorure	—	—	Carbone Tétrachlorure	V	V
— Bromure	e	e	Silicium Tétrachlorure	E	E
— Iodure	e	e	Étain Chlorures tanneux....	E	E
Magnésium Fluorure	—	—	— Chlorure Stannique....	E	E
— Chlorure	—	—	— Iodure (+ Soufre)....	E	E
— Bromure	—	—	Plomb Fluorure	E	E
Calcium Fluorure	—	—	— Chlorure	E	E
— Chlorure	—	—	— Bromure	E	e
— Bromure	—	—	— Iodure	e	e
— Iodure	—	—	Phosphore Pentachlorure ...	V	V
Strontium Fluorure	—	—	— Tribromure	V	V
— Chlorure	—	—	Arsenic Trichlorure	E	E
— Bromure	—	—	— Triiodure	E	E
— Iodure	e	—	Antimoine Trichlorure	V	V
Baryum Fluorure	—	—	— Tribromure	V	E
— Chlorure	—	—	— Triiodure	E	E
— Bromure	—	—	Bismuth Chlorure	E	E
Cuivre Cuivrique Chlorure...	E	E	— Bromure	E	E
— — Bromure...	E	e	— Iodure	E	E
— Cuivreux Chlorure ...	E	e	Vanadium Chlorure	E	E
— — Bromure ...	E	e	Soufre Chlorure	V	V
— — Iodure	E	e	— Bromure	E	E
— Cl_2Cu , 2 ClK	e	—	Chrome Fluorure	e	e
— Cl_2Cu , 2 ClNH_4 , 2 H_2O	E	E	— Chlorure (tétra)	E	E
Argent Fluorure	E	E	Uranium Chlorure Cl_4U , 2 ClK	—	—
— Chlorure	e	—	Manganèse Fluorure	—	—
— Bromure	e	—	— Chlorure	E	E
— Iodure	e	—	— Bromure	e	e
Zinc Fluorure	e	—	— Iodure	e	—
— Chlorure	E	—	Fer ferrique Chlorure	V	V
— Bromure	E	E	— — Bromure	V	V
— Iodure	E	e	— ferreux Chlorure	E	E
Cadmium Fluorure	e	e	— — Bromure	V	V
— Chlorure	E	e	— — Iodure	V	V
— Bromure	E	—	Cobalt Chlorure	V	V
— Iodure	E	e	— Bromure	V	V
Mercure mercurique Fluorure.	E	E	Nickel Fluorure	e	e
— — Chlorure.	E	E	— Chlorure	E	e
— — Bromure.	E	E	— Bromure	E	e
— — Iodure ..	E	E	— Iodure	E	e
— Mercureux Chlorure ..	E	E			
— — Bromure.	E	E			
— — Iodure ..	e	e			

un même métal) lorsqu'on passe d'un composé chloré à un composé bromé, puis d'un composé bromé à un composé iodé; ceci semble être exact.

La sensibilité de certains de ces mélanges est extrême puisque, d'après Staudinger le choc produit par un peu d'alliage sodium-potassium tombant de deux mètres de haut dans un peu de tétra ou de pentachloréthane suffit pour provoquer l'explosion.

Alors que la réduction des halogénures par les métaux alcalins ou alcalino-terreux à température élevée est depuis longtemps classique, il n'en est pas de même pour les quelques réductions au choc signalées plus haut. Nous avons pensé qu'il était intéressant de généraliser le fait en montrant, contrairement aux indications de Staudinger, que les halogénures de métaux et de métalloïdes sont (à part les halogénures des alcalins et des alcalino-terreux) capables de réagir de façon explosive sur le sodium et sur le potassium. Le tableau ci-dessous donne les résultats des diverses réactions que nous avons effectuées, l'explosion étant obtenue en frappant avec un marteau un mélange des produits indiqués.

Nous avons également obtenu des explosions assez violentes avec divers composés oxyhalogénés : oxychlorures de cuivre, de plomb et de vanadium; iodates de sodium et d'argent; le chlorure d'uranyle est cependant sans action.

Selon nous, à condition de réaliser un choc assez violent, les réactions précédentes doivent pouvoir être effectuées avec les alcalino-terreux.

Signalons en terminant, pour compléter les indications de Staudinger, que nous avons trouvé une réaction explosive du potassium sur l'acide iodique, le peroxyde de sulfate de plomb et l'acide borique, réductions de composés oxygénés sans doute très générales.

(1) SCHMITZ-DUMONT, *Chem. Ztg.*, 1897, 21, 511. — (2) STAUDINGER, *Zeit. für ang. Chem.*, 1922, 25, 657; *Brevets suisses* 100.199, 100.200, 100.629, années 1923; *Brevets allemands* 396.209 Kl 78 c, 1922; *Brevets anglais* 199.734, 1923.

N° 20. — Sur les dosages néphélométriques; par MM. E. CANALS et A. CHARRA (15.344).

Il y a quelque temps, avec M. Peyrot (1), l'un de nous indiquait, après d'autres auteurs, l'insécurité que présentaient les dosages, en évaluant les intensités lumineuses diffusées par un milieu trouble. Même en opérant dans des conditions très strictes, la forme des particules diffusantes intervient dans la variabilité des intensités diffusées par une même masse.

Le facteur de dépolarisation de la lumière diffusée permet de suivre des variations de forme se faisant soit au moment de la formation de la suspension, soit au cours de sa conservation.

Les variations les plus grandes des intensités lumineuses diffusées ont été observées avec des précipités cristallins; elles sont moindres si les particules diffusantes sont sphériques et de dimensions relativement faibles.

Les observations rapportées ci-dessous concernent des milieux troubles à particules de même nature chimique, mais de formes différentes. Nous avons choisi SO_4Ba d'abord cristallin et de formes diverses, puis amorphe, sous la forme de granules sphériques de 1 à 2 μ et de grains colloïdaux.

SO_4Ba cristallin.

Préparation. — Mélange de solutions plus ou moins diluées de SO_4K , M/100 et de Cl_2Ba , 2 H₂O M/40, en milieu chlorhydrique de pH 2,3.

Masses mises en expérience. — 0,023 à 0,140 mg/cm².

Formes. — Tablettes et petits prismes; $d = 2$ à 5 μ macles; $d = 5$ à 40 μ .

Mesures. — Facteur de dépolarisation $\rho = i/I$ (Méthode de Cornu).

Intensité diffusée = $I + i$, avec l'appareillage déjà décrit (1) et (2). Précision des mesures : erreur relative inférieure à 4 0/0.

Nous avons, en outre, pris les densités optiques des diverses suspensions examinées au moyen du photomètre V. B. Y.

Résultats (1).

1° **Masses croissantes.** — a) Suspensions préparées à froid. — La forme et les dimensions des grains variant rapidement après leur formation, les mesures ont été faites soit 4 heures, soit 24 heures après l'obtention du milieu trouble, une

(1) Les tableaux et courbes justificatifs ont été publiés dans le Recueil des Travaux de la Société de Pharmacie de Montpellier, T. 2 et 3. A. Quillet, éditeur.

légère agitation suffisant à mettre les particules en suspension stable pendant la durée des observations.

Après 4 heures, la fonction $1 + i = f(c)$ n'est pas représentée par une droite; celle-ci n'est obtenue qu'après 24 heures et pourtant les densités optiques sont les mêmes dans les deux cas. Si on prend les intensités diffusées après 24 heures comme caractéristique du milieu trouble préparé à froid, les courbes obtenues montrent que le milieu diffuse au début de sa formation moins de lumière aux faibles concentrations, tandis qu'il en diffuse davantage aux fortes. Il existe évidemment une concentration pour laquelle l'intensité diffusée ne change pas en fonction du temps.

b) *chaud*. — En formant le milieu trouble à chaud (bain-marie bouillant), les résultats sont analogues, toutefois ici la fonction $1 + i = f(C)$ est linéaire quel que soit le temps d'observation après l'obtention du milieu diffusant. Par contre, la pente de ces droites change et celles-ci se coupent en un point correspondant à une concentration pour laquelle les intensités lumineuses diffusées ne varient pas en fonction du temps.

Ainsi, pendant les premières 24 heures, une même masse de précipité en suspension dans un volume déterminé de liquide, soumise à un flux lumineux constant, peut diffuser des flux différents.

D'ailleurs le facteur de dépolarisation des milieux étudiés varie très nettement. Il diminue avec la concentration et augmente avec le temps pour les milieux obtenus à froid, tandis que à chaud ρ augmente avec la concentration et avec le temps.

De tout ceci, la première conclusion pratique qui s'impose est qu'il est vain en analyse quantitative de compter sur une courbe étalon si on n'opère pas rigoureusement dans les mêmes conditions.

Le facteur de dépolarisation semble montrer que, à froid, la particule est plus homogène aux concentrations élevées qu'aux faibles, tandis que, à chaud, ce serait l'inverse.

2° *Même masse, même concentration*, mais formes différentes de la particule diffusante (tablettes; prismes, mâcles : 2 à 40 μ), par l'emploi de volumes de liquides précipitants différents, on ramène à un volume final identique; $c = 0,06$ mg/cm³.

Nous confirmons les premiers résultats de MM. Canals-Peyrot : obtenue à froid ou à chaud, ou encore mise en observation après des temps différents la même masse ne diffuse jamais la même intensité lumineuse; sur 32 mesures pas deux résultats identiques : écart maximum, 14 à 35,5; écart minimum, 14 à 15,5 $\pm$ 0,6. ρ est différent, il est d'autant plus grand que le volume dans lequel s'est formé le précipité est lui-même plus grand.

SO₄Ba amorphe.

a) *Milieu glyceriné*. — Particules sphériques de 1 μ environ.

Glycérine : 0 à 50 0/0 du volume de solution, le volume final étant identique.

Masses : 0,0038 à 0,480 mg/cm³.

$1 + i = f(c)$ est une droite passant par l'origine dans tous les cas pour les concentrations moyennes; sans glycérol ($1 + i$) oscille entre 1,19 et 1210 en unités arbitraires, mais avec glycérol tantôt les intensités diffusées sont supérieures (glycérol 12 0/0) tantôt inférieures (glycérol 50 0/0).

Ici ρ croît régulièrement dans tous les cas avec la concentration, mais pour une même concentration il est d'autant plus faible que la viscosité est plus élevée.

Si on représente la variation du *pourcentage* de lumière polarisée $P = \frac{1-\rho}{1+\rho}$ en fonction de $\log(1 + i)$ on a une droite :

$$P = a - b \log(1 + i)$$

relation analogue à celle donnée par MM. Boutaric et Tourneur (3) pour les solutions colloïdales.

Tout ceci nous fait penser que nos suspensions renferment une proportion de particules colloïdales d'autant plus grande que la concentration est plus faible et que le milieu est plus visqueux. Donc, même avec des particules sphériques, l'intensité de la lumière diffusée peut présenter des variations à cause des proportions différentes de particules colloïdales qui peuvent prendre naissance.

Toutefois, il semble qu'en opérant entre des limites assez étroites de concentration et dans des conditions semblables, des dosages soient possibles.

b) *Milieu gélatiné*. — Particules sphériques de 1 μ environ. Même technique que précédemment en employant une solution de gélatine à 1 0/0 déminéralisée par dialyse; doses utilisées 6 à 50 0/0; les concentrations de SO₄Ba sont les mêmes que plus haut.

Les courbes représentatives de $1 + i = f(c)$ sont des droites presque superpo-

ables aux précédentes, montrant que la nature du milieu visqueux n'intervient pas.

ρ croît encore régulièrement avec la concentration, mais pour une même concentration il varie peu avec la viscosité : $\rho = 16,6$ à $13,5$ ou encore $12,3$ à $11,3$ pour des viscosités en gélatine variant de 8 à 1 .

La fonction $P = f(1 + i)$ est représentée par des droites $P = a - b \log(1 + i)$, pour lesquelles les constantes a et b sont voisines.

Il semble donc que dans ce cas la proportion de particules colloïdales pour une concentration déterminée est la même.

La gélatine permet ainsi d'obtenir une suspension de SO_4Ba à particules sphériques assez homogènes et stables pour permettre des dosages.

En effet, si on opère avec des quantités croissantes de SO_4Ba en milieu gélatiné à chaud, on obtient toujours pour $1 + i = f(c)$ la même droite, à la condition de se tenir entre certaines limites de concentration en Ba^{++} . Le facteur temps n'intervient plus.

Il n'en est pas de même à froid. Dans ce cas, il faut laisser un écart de 24 heures entre le moment de la formation de la suspension et la mesure de $1 + i$; la droite obtenue est superposable à la précédente.

Les dosages néphélométriques de milieux troubles à particules cristallines sont donc pratiquement impossibles par diffusimétrie, des facteurs souvent imprévisibles pouvant intervenir pour la modification de la forme cristalline ou des dimensions des particules, entraînant des variations du taux de lumière diffusée. Par contre, pour des mêmes particules, par un mode d'obtention approprié sont sphériques et homogènes, entre certaines limites de concentration, les dosages sont possibles; pour SO_4Ba , la gélatine permet d'obtenir de bons résultats.

Nous verrons prochainement l'influence de certains ions sur ces déterminations.

(1) E. CANALS et P. PEYROT, Sur la lumière diffusée par les milieux troubles. *Bull. Soc. Chim.*, 1942, 5-9, 759. — (2) E. CANALS et P. PEYROT. A propos des dosages néphélométriques. Société Pharmacie, Montpellier. Séance du 28 juin 1943. T. 2, p. 28. — (3) BOUTARIC et TOURNEUR, Sur l'étude des solutions colloïdales par la polarisation de la lumière qu'elles diffusent. *C. R.*, 1931, 193, 1011.

N°21.— Remarques sur les spectres d'absorption infrarouge de quelques dérivés minéraux du type $\text{O} = \text{R}-\text{Cl}$: Note de MM. Jean LECOMTE et Clément DUVAL (15.10.44).

Le chlorure de nitrosyle $\text{O} = \text{N}-\text{Cl}$ a été examiné à l'état gazeux dans l'infrarouge par C. R. Bailey et A. B. D. Cassie (1). Les déterminations de C. Corin (2) concernent le proche infrarouge et le produit liquéfié.

Les auteurs indiquent pour la molécule une structure angulaire avec un angle ONCl de 140° environ. Les trois bandes fondamentales se placent ainsi :

ν_2	ν_1	ν_3
15,8 633	10,83 923	5,46 μ 1832 cm^{-1}

Un autre maximum à $8,33 \mu$ (1200 cm^{-1}) est considéré comme l'harmonique $2 \nu_2$. A. Dadiou et K. W. F. Kohlrusch (3) indiquent qu'ils n'ont pu obtenir le spectre Raman du produit liquéfié en raison de la couleur trop foncée du liquide.

Au moyen de notre technique habituelle, et par la méthode des poudres, nous avons obtenu entre 19μ et 6μ environ les spectres d'absorption du chlorure d'antimonyle OSbCl et du chlorure de bismuthyle OBiCl qui se rattachent directement au chlorure de nitrosyle.

Le premier est difficile à obtenir pur, exempt de poudre d'Algaroth. Il faut opérer dans les conditions précises données par Péligré (4), Van Bemmelen, Noodt, Meerburg (5).

Le chlorure de bismuthyle est préparé très pur par le procédé de de Schulten (6). Il présente une seule bande à $6,30 \mu$ (1586 cm^{-1}) tandis que le chlorure d'antimonyle offre deux bandes fortes à $6,37 \mu$ (1569 cm^{-1}) et $12,00 \mu$ (833 cm^{-1}), une bande faible à $13,96 \mu$ (716 cm^{-1}) et une très large région de faible absorption entre 9 et 19μ sans maximum bien défini. En admettant pour les deux derniers composés une structure angulaire analogue à celle du chlorure de nitrosyle, nous arrivons aux identifications suivantes :

	ν_2	ν_1	ν_3
$\text{O} = \text{N}-\text{Cl}$	633	923	1832
$\text{O} = \text{Sb}-\text{Cl}$	—	833	1569
$\text{O} = \text{Bi}-\text{Cl}$	—	—	1586 cm^{-1}

Lorsque le poids atomique de l'atome central croît, on peut s'attendre à un déplacement vers les plus faibles fréquences des bandes correspondant à ν_1 et à ν_2 . En particulier, ν_1 doit tomber au début de notre zone d'étude pour les chlorures d'antimoine et de bismuthyle. Pour ce dernier, par contre, nous aurions dû trouver une bande correspondant à ν_1 ; ou bien, elle nous a échappé, ou bien la structure de ce composé est linéaire, de sorte que, sans être inactive, la vibration ν_1 se traduit très faiblement dans l'absorption et même, elle manque parfois totalement (voir, en particulier, structure de l'ion N_3^-) (7). En première approximation, on peut admettre que la vibration ν_2 intéresse principalement la « double liaison » $N = O$. Rappelons, à ce propos que la bande fondamentale de l'oxyde NO, complètement résolue par A. H. Nielsen et W. Gordy (8) se place à 1877 cm^{-1} , c'est-à-dire près de la fréquence ν_1 relative à ONCl. La connaissance du spectre complet de ce dernier corps a permis à Bailey et à Cassie de donner les forces de liaison suivantes :

$$\begin{aligned} f_1 (N = O) &= 13 \cdot 10^5 \text{ dynes cm} \\ f_1 (N-Cl) &= 6,5 \cdot 10^5 \text{ —} \\ d (\text{angle } \angle \text{ONCl}) &= 4 \cdot 10^5 \text{ —} \end{aligned}$$

Pour les corps OSbCl et OBiCl, f_1 doit être un peu moindre, puisque les fréquences de ν_1 sont plus faibles. Rappelons, à ce propos les résultats obtenus pour le peroxyde

$\text{N} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ à l'état gazeux, résumés par G. B. B. M. Sutherland et W. H. Penney (9) d'après

les mesures du premier de ces auteurs, Bailey, Cassie, Schaffert, etc.

ν_1	ν_2	ν_3
648	1321	1621

Il ne faut pas oublier que nous avons dans NO_2 , deux « doubles » liaisons; alors, si l'on passe à une molécule angulaire de nature analogue $\text{N} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$, mais ne présentant qu'une « double » liaison, la fréquence de ν_1 doit diminuer considérablement, ce qui a bien lieu. Relativement à la fréquence ν_2 , on ne peut rien dire *a priori*, car elle dépend de la valeur d de la constante (qui s'oppose à la déformation de l'angle de la molécule) sur laquelle on ne possède aucune donnée. C'est ce qui explique, en particulier que la vibration ν_2 de NO_2 dans les nitrocorps, puisse se trouver entre 800 et 900 cm^{-1} alors que les vibrations ν_1 et ν_3 restent sensiblement dans la même région que pour NO , libre.

Dans un précédent mémoire (10), nous avons indiqué que l'hydroxyde de bismuthyle HOBiO possédait dans la région de $7\text{ }\mu$, 2 bandes à 1446 et 1310 cm^{-1} au lieu d'une seule bande pour les composés analogues. D'après ce qui précède, nous pouvons immédiatement indiquer que l'une des bandes provient du groupement OH et que l'autre représente une vibration analogue à ν_1 ($\text{Bi} \rightarrow \text{O}$) dans la molécule supposé angulaire $\text{Bi} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ où nous considérons le groupement

OH comme ponctuel. Dans ces conditions, la deuxième bande que nous avons mesurée pour HO Bi O vers 840 cm^{-1} ($11,90\text{ }\mu$) s'identifierait avec ν_1 . Si nous pouvons supposer que toutes les conditions restent pareilles, en passant de HO Bi O à Cl Bi O , nous devons trouver, pour la vibration ν_1 une diminution considérable de fréquence en passant de HO à Cl, d'une part, à cause de la différence de masse et, d'autre part, parce que les forces de liaison, mises en jeu par la vibration, se montrent toujours beaucoup plus faibles entre Cl et le reste de la molécule qu'entre celui-ci et le groupement OH. Cette constatation expliquerait peut-être pourquoi nous n'avons pas trouvé la vibration ν_1 du corps Cl Bi O dans notre domaine spectral.

Nous adressons nos plus sincères remerciements à M. le Professeur J. Cabannes pour les moyens puissants d'investigation qu'il met à notre disposition et pour les précieux encouragements qu'il nous prodigue.

(1) C. R. BAILEY et A. B. D. CASSIE, *Proc. roy. Soc. A.*, 1934, **145**, 336; A. B. D. CASSIE, *Nature*, 1933, **131**, 438. — (2) C. CORIN, *J. chim. phys.*, 1936, **33**, 448. — (3) A. DADIEU et K. W. F. KOHLRAUSCH, *Phys. Zeits.*, 1932, **33**, 165. — (4) PÉLIGOT, *Ann. Chim. Phys.* (3), 1847, **20**, 283. — (5) VAN BEMMELN, NOODT et MEERBURG, *Z. anorg. Chem.*, 1903, **33**, 289. — (6) DE SCHULTEN, *Bull. Soc. chim.* (3), 1900, **23**, 156. — (7) A. DELAY, Cl. DUVAL et J. LECOMTE, *Comptes rendus* (Séance du 18 septembre 1944), sous presse. — (8) A. H. NIELSEN, W. GORDY, *Phys. rev.*, 1939, **56**, 781. — (9) G. B. B. M. SUTHERLAND et W. H. PENNEY, *Proc. roy. Soc. A.*, 1936, **156**, 654-686. — (10) J. LECOMTE et Cl. DUVAL, *Bull. Soc. chim.*, 1941, **3**, 713.

№ 22. — Action des produits de décomposition de l'acide bromique sur le soufre seul ou en présence de bromates; par M. F. TARADOIRE (29.3.44).

Les produits de décomposition de l'acide bromique attaquent le soufre en donnant du brome de soufre, sans anhydride sulfureux.

L'action de ces produits sur les mélanges de soufre et de bromates, varie suivant la nature du métal lié à l'ion BrO_3^- . Avec les sels d'argent et de baryum il y a inflammation ou explosion, tandis qu'avec le sel de potassium, l'inflammation n'intervient qu'en présence de l'eau.

Après avoir étudié l'action du brome, du bromure de soufre et de l'anhydride sulfureux sur ces mélanges, on examine le mécanisme de leur inflammation, en se basant sur les réactions observées entre le bromure de soufre et les bromates.

Les mélanges de soufre et de bromates, s'enflammant sous l'action de l'acide sulfurique, nous avons entrepris sur le soufre seul ou en présence de bromates, les essais analogues à ceux qui ont été effectués avec les chlorates.

Utilisé les produits suivants :

Bromates de potassium, de baryum et d'argent, purifiés par recristallisation; sels en petits cristaux non broyés.

Bromure de soufre contenant soit un excès de soufre, soit un léger excès de brome (1,66 O/O).

Brome pur et en particulier exempt d'acide sulfurique.

Le soufre purifié par distillation, l'acide sulfurique pur, l'anhydride sulfureux liquide et le sable siliceux, étaient les mêmes que ceux ayant servi dans l'étude des chlorates (1) (2).

Action des produits de décomposition sur le soufre.

Lorsqu'on traite un bromate par l'acide sulfurique concentré ou convenablement dilué, l'acide bromique libéré étant peu stable se décompose immédiatement :



Comme l'ont montré Zintl et Rienacker (3) il ne se forme pas d'oxydes de brome, dans ces conditions.

Pour étudier l'action sur le soufre, des produits de décomposition de cet acide, nous avons utilisé le dispositif décrit antérieurement pour le bioxyde de chlore (4). Du soufre pulvérisé et sec, disposé dans un tube perforé latéralement, a été plongé dans les gaz dégagés en traitant du bromate de baryum par de l'acide sulfurique concentré et le métalloïde s'est partiellement liquéfié en donnant une masse de couleur rouge, mais sans échauffement appréciable. Le produit rouge repris par le tétrachlorure de carbone et la solution obtenue additionnée d'ammoniaque a donné la coloration violette, caractéristique du bromure de soufre. De plus, il n'y a jamais eu inflammation du soufre, bien que le milieu gazeux soit riche en oxygène.

Afin de déterminer la nature des produits ayant pris naissance en dehors du bromure de soufre, nous avons versé de l'acide sulfurique concentré sur du bromate solide (de potassium ou de baryum) maintenu en excès, puis entraîné les produits gazeux mis en liberté, à travers une couche de soufre pulvérisé de 2 cm environ d'épaisseur. Ce dernier a pris une teinte rouge orangée, puis s'est liquéfié sans dégager de chaleur. Le Br_2S_2 , volatil, ayant été retenu par une colonne de limaille d'argent de 200 mm de longueur et de 11 mm de diamètre, maintenue à 100° (5), nous avons pu constater l'absence totale d'anhydride sulfureux, contrairement à ce qu'il se produit dans les mêmes conditions avec le bioxyde de chlore. En résumé, en traitant le soufre par les produits de décomposition de l'acide bromique, il se dégage un mélange d'oxygène, de vapeurs de bromure de soufre et de brome.

Cette absence d'anhydride sulfureux constitue une confirmation indirecte des résultats obtenus par Zintl et Rienacker dans l'attaque du bromate de potassium par l'acide sulfurique. Ces auteurs, ayant montré qu'il ne se forme pas d'oxydes de brome, mais seulement $\text{Br}_2 + \text{O}_2$, et le brome attaquant le soufre dès la température ordinaire, le bromure peut donc se former, mais comme l'oxygène est sans action sur le soufre à basse température, on conçoit l'absence d'anhydride sulfureux observée. En somme, pour que SO_2 se forme, il est nécessaire que le métalloïde soit mis en présence d'une combinaison d'oxygène et d'un halogène et non d'un simple mélange de ces corps.

Il faut remarquer, que si nous avons fait agir l'acide sur un excès de sel, Zintl et Rienacker ont fait tomber le sel dans un excès d'acide, cependant dans les deux cas, il n'y a jamais eu mise en liberté d'un dérivé oxyhalogéné, contrairement à ce qui a lieu avec les chlorates. Cette différence dans la réaction intervenant entre l'acide et les deux sortes de sels, est déjà sensible lors de leur traitement par SO_3H_2 concentré, en l'absence de toute autre matière. Avec les chlorates, on sait qu'il se

produit des décrépitations (ou plus exactement de petites explosions) accompagnées de projections, dues à la déflagration du bioxyde de chlore sous l'influence de la chaleur provenant de la décomposition de l'acide chlorique et à cause de ces projections, il est dangereux de traiter par une quantité importante d'acide, une grande masse de chlorate pur. Par contre, avec un bromate, quelles que soient les quantités de matières mises en œuvre, il y a toujours réaction vive, boursofflement de la masse, dégagement de brome et de chaleur, mais sans explosion, ni projections. Toutefois, cette opération n'est réellement sans danger que si le bromate est bien exempt de matières combustibles.

Action des produits de décomposition sur les mélanges.

Les essais ont porté sur les trois mélanges indiqués ci-dessous avec leurs températures minima d'inflammation θ et leurs teneurs en soufre. Comme ils se sont parfois montrés instables, dès la température ordinaire, nous les avons toujours utilisés immédiatement après leur préparation.

	θ	Soufre 0/0
S + BrO ₃ K.....	135°-139°	21,8
S + BrO ₃ Ag	73°-75°	16,9
S + (BrO ₃) ₂ Ba.OH ₂	91°-93°	18,7

Pour nous placer dans les mêmes conditions que dans l'étude de l'action du ClO₂ sur les mélanges chloratés, il aurait fallu examiner le mélange S + (BrO₃)₂Pb.OH₂, mais la préparation de ce sel étant dangereuse (6), ce mélange a été remplacé par celui contenant du bromate d'argent.

Comme pour les chloratés, les proportions de soufre utilisées, ont été déduites de la réaction théorique de combustion et de ce fait, les mélanges examinés renfermaient un léger excès de soufre.

L'étude de l'action des produits de décomposition de l'acide bromique, se dégageant lentement, a été entreprise dans les mêmes conditions qu'avec le bioxyde de chlore. Le dispositif employé a été celui du tube en U à branches inégales décrit antérieurement (1). Le mélange se trouvant séparé du bromate solide, attaqué par l'acide sulfurique, par une couche de 9 à 11 mm de sable siliceux, en aucun cas, l'acide n'a pu l'atteindre par capillarité. Toutes les opérations ont été effectuées entre 24° et 28°.

Soufre et bromate de potassium. — En utilisant de 0,5 à 1 g de mélange sec (non imbibé d'eau) il s'est formé du bromure de soufre et le soufre s'est partiellement liquéfié. Aucune inflammation n'a pu être obtenue, même par addition ultérieure d'une petite quantité d'eau. Par contre, les produits de décomposition agissant sur du mélange préalablement humidifié (par malaxage avec 12 0/0 d'eau) l'ont enflammé rapidement, montrant le rôle de ce liquide, avec les bromates comme avec les chlorates.

Soufre et bromate de baryum. — Dans tous les essais effectués (0,3 à 0,5 g) il y a eu, soit inflammation rapide, soit explosion, le sel renfermant de l'eau de cristallisation.

Soufre et bromate d'argent. — Bien que le sel soit anhydre, ce mélange (0,27 à 1,10 g) s'est toujours enflammé quelques secondes après sa mise en présence des produits de décomposition.

En résumé, malgré l'absence d'oxydes de brome, ces produits provoquent l'inflammation ou l'explosion des mélanges étudiés, le résultat obtenu dépendant de la nature du métal lié à l'ion BrO₃⁻. Avec le sel de potassium la présence d'eau étant indispensable pour pouvoir atteindre l'inflammation.

Mécanisme des inflammations.

Les seules matières actives contenues dans les produits de décomposition ou résultant de l'attaque du soufre, étant le brome et le bromure de soufre, nous avons recherché leur action sur les mélanges étudiés et bien qu'il ne se forme pas d'anhydride sulfureux dans ce cas, nous avons examiné également l'action de ce gaz à titre d'indication et par analogie avec ce qui a été fait avec les mélanges chloratés. Pour ces essais il a été utilisé uniquement du bromure de soufre contenant un léger excès de soufre, c'est-à-dire exempt de brome libre.

Soufre et bromate de potassium. — Entre 20° et 100°, soumis à l'état sec à l'action de l'anhydride sulfureux, il donne un début de réaction sans inflammation, mais celle-ci intervient par action ultérieure d'une goutte d'eau. Lorsque le mélange est humide, le résultat varie avec la quantité d'eau ajoutée; jusqu'à 7 0/0 il y a inflam-

mation rapide, entre 7 0/0 et 23 0/0 réaction vive puis inflammation, enfin au-dessus de 23 0/0 réaction vive, sans inflammation.

Le brome liquide ou à l'état de vapeurs n'enflamme pas le mélange sec, il se forme Br_2S , mais la masse peut prendre feu par addition ultérieure d'un peu d'eau. Par contre, les vapeurs agissant sur le mélange préalablement humidifié provoquent son inflammation rapide.

L'action du bromure de soufre liquide est identique à celle du brome, l'inflammation ne se produisant qu'en présence d'eau ajoutée initialement.

Cette difficulté d'inflammation du mélange sec, renfermant du bromate de potassium, est à rapprocher de celle observée avec le mélange à base de chlorate de potassium en présence du bioxyde de chlore ou du chlorure de soufre (1).

Soufre et bromate de baryum. — Sous l'action du bromure de soufre il y a inflammation rapide. Traité par l'anhydride sulfureux ou les vapeurs de brome, ce mélange donne des inflammations ou des explosions, en particulier lorsque l' SO_2 n'est pas dilué par de l'air.

Soufre et bromate d'argent. — Soumis à l'action du brome liquide ou en vapeurs, ce mélange s'enflamme immédiatement; il en est de même en présence du bromure de soufre. Traité par l'anhydride sulfureux, il y a inflammation ou explosion, si la masse mise en œuvre est suffisante. Ces résultats étant obtenus avec un sel anhydre et en l'absence d'eau.

En résumé, le brome ou le bromure de soufre agissent rapidement et énergiquement sur ces mélanges, sauf dans le cas du sel de potassium lequel exige la présence d'eau.

Le brome n'exerçant aucune action sur les divers bromates étudiés, nous avons examiné l'influence du bromure de soufre sur ces sels, en utilisant dans ce but de bromure contenant un excès de brome (1,66 0/0) et par suite exempt de soufre libre.

Bromate de potassium. — A la température ordinaire, le sel sec et imbibé de bromure de soufre réagit lentement avec dégagement de brome et formation de sulfate, mais chauffé vers 125° - 130° il fuse avec flamme. A 20° et en présence de bromate humide (3 à 4 0/0 d'eau) la réaction est vive et elle aboutit également à la production d'une flamme.

Bromate de baryum. — En traitant ce bromate comme celui de potassium, il y a vers 25° réaction rapide, dégagement de brome et échauffement, mais sans flamme. Cependant celle-ci se produit en ajoutant un excès de sel au résidu encore chaud de l'opération précédente.

Bromate d'argent. — En présence du bromure de soufre, ce sel déflagre avec bruit et production de flamme.

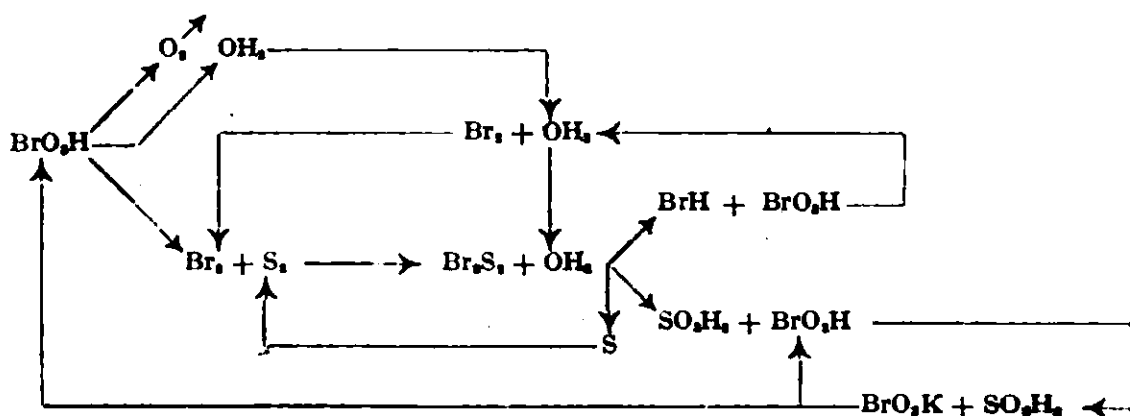
En résumé ces bromates oxydent tous le bromure de soufre à la température ordinaire ou à une température peu élevée et dépendant du métal présent dans le sel, en donnant une réaction énergique avec flamme. Le bromure de soufre étant facilement dissociable en ses éléments et la chaleur facilitant cette décomposition, il y a oxydation vive du soufre libéré, par le bromate chauffé. L'oxydation du métalloïde est complète, car la transformation s'accompagne d'un abondant dégagement de brome et d'une formation de sulfate. Il est probable que la vivacité de cette oxydation est due au fait que le soufre provient de la dissociation d'un de ses composés; l'activité des corps se trouvant accrue dans ces conditions (soufre divisé).

En comparant les résultats obtenus par traitement des trois mélanges étudiés par les produits de décomposition de l'acide bromique, on voit qu'ils varient avec la nature du cation du sel considéré. Avec le bromate de potassium, sel anhydre, il se forme du bromure de soufre, mais le mélange ne prend feu qu'en présence d'eau. Dans le cas du bromate d'argent, sel anhydre, l'eau est inutile et avec le sel de baryum, contenant de l'eau de cristallisation, la réaction est si vive, que le mélange peut faire explosion. Ceci justifie l'examen particulier de chacun pour déterminer le mécanisme aboutissant à son inflammation.

Soufre et bromate de potassium. — Comme l'ont montré les essais effectués avec le brome, les produits de décomposition de l'acide bromique ou le bromure de soufre, la présence de l'eau est une condition indispensable pour assurer la réaction. Le bromure de soufre se formant en première phase, dès la mise en contact du mélange avec les vapeurs de brome contenues dans les produits de décomposition, son hydrolyse et son oxydation par le sel permettent d'expliquer l'inflammation. La décomposition du chlorure de soufre par l'eau et les transformations chimiques en résultant, nous ont déjà permis d'expliquer le mécanisme de l'inflammation des mélanges chloratés, sous l'effet du bioxyde de chlore (1). Comme avec les chlorates, l'eau provoque dans le cas des bromates une série de réactions, dont les plus importantes sont l'oxydation du soufre en acide sulfurique et la réduction du sel.

L'hydrolyse du bromure entraînant la formation d'acide bromhydrique, d'acide sulfureux et la précipitation de soufre (7), l'acide bromhydrique en présence de l'excès de bromate donne du brome, puis du bromure de soufre, tandis que l'acide

sulfureux est oxydé en acide sulfurique avec formation d'acide bromhydrique qui rentre dans le cycle. Il en résulte au sein du mélange traité, un ensemble de transformations rapides pouvant se schématiser de la façon suivante :



Cet ensemble de réactions se justifiant du fait que les mélanges en cours de transformation, contiennent les ions H^+ , Br^- , SO_3^{2-} et laissent échapper des vapeurs de BrH , Br_2 et Br_2S_2 . La décomposition de l'acide bromique par l'acide sulfurique et l'oxydation de l'ion SO_3^{2-} en SO_4^{2-} étant fortement exothermiques et leurs vitesses s'accroissant avec l'échauffement, on conçoit que la température de la masse puisse atteindre rapidement $125^\circ-130^\circ$, point où le bromure de soufre s'enflamme au contact du sel chauffé, comme nous avons pu l'observer; l'inflammation se transmettant ensuite à l'ensemble du mélange. En résumé, avec le bromate de potassium une minime quantité d'eau, est suffisante pour porter vers $125^\circ-130^\circ$ une fraction du mélange ce qui entraîne ensuite sa combustion totale.

Soufre et bromate de baryum. — Pour ce mélange renfermant un sel possédant de l'eau de cristallisation, le mécanisme de l'inflammation est le même que celui exposé pour le bromate de potassium; l'hydrolyse intervenant aussi pour échauffer la masse traitée.

Soufre et bromate d'argent. — Par suite des propriétés de ce sel et comme l'on a montré les essais effectués, l'action du bromure de soufre formé en première phase est rapide; ce corps brûlant au contact du bromate solide et assurant ainsi dès la température ordinaire, l'inflammation du reste du mélange. Dans ce cas, l'hydrolyse est à la fois impossible et inutile.

En somme, avec les bromates examinés et contrairement à ce qui se produit avec les chlorates, il ne se forme pas de BrO_2 , le seul élément actif étant le bromure de soufre et l'inflammation résultant de l'échauffement provoqué par l'hydrolyse de ce composé, puis de son action sur le sel présent dans le mélange. On voit le rôle important du bromure de soufre, rôle analogue à celui observé avec le chlorure de soufre sur les mélanges chloratés.

Conclusions.

Les produits de décomposition de l'acide bromique contenant de l'oxygène et du brome en vapeurs, sans oxydes de brome, attaquent le soufre contenu dans les mélanges en donnant uniquement du bromure de soufre; l'oxygène ne paraissant pas intervenir.

Suivant la nature du cation présent, les résultats sont différents. Les produits de décomposition enflamment les mélanges, que le sel soit anhydre ou hydraté (bromates d'argent ou de baryum) mais avec le bromate de potassium, la présence d'un peu d'eau est indispensable pour atteindre ce résultat.

Les inflammations ou explosions observées, s'expliquent par l'hydrolyse du bromure de soufre élevant la température par une série de réactions exothermiques et par l'action propre de ce corps sur le sel; ce bromure instable étant facilement oxydé par les bromates avec production de flamme.

Comme avec les chlorates et d'une manière encore plus nette, c'est l'halogénure de soufre qui assure l'inflammation, aucun oxyde de brome n'intervenant dans ce cas.

(1) F. TARADOIRE, *Bull. Soc. Chim.*, 1942, 9, 615. — (2) F. TARADOIRE, *Bull. Soc. Chim.*, 1942, 9, 610. — (3) E. ZINTL et G. RIENACKER, *D. Chem. Ges.*, 1930, 63, 1098. — (4) F. TARADOIRE, *Bull. Soc. Chim.*, 1941, 8, 860. — (5) F. TARADOIRE, *Bull. Soc. Chim.*, 1941, 8, 856. — (6) P. PASCAL, *Traité de chimie minérale*, t. 9, p. 223. — (7) P. PASCAL, *Traité de chimie minérale*, t. 3, p. 120.

N° 23. — Action de l'acide sulfurique sur les mélanges de soufre et de bromates ou d'iodates; par M. F. TARADOIRE (24.4.44).

Étude des inflammations se produisant en traitant les mélanges de soufre et de bromates de potassium, de baryum ou d'argent par l'acide sulfurique.

Avec l'acide concentré, la chaleur résultant de la décomposition de l'acide bromique, est suffisante pour assurer l'inflammation, mais avec l'acide dilué l'hydrolyse du bromure de soufre est nécessaire.

L'inertie des mélanges de soufre et d'iodates de potassium, de baryum ou de plomb, en présence de l'acide même concentré, résulte de l'absence de combinaison entre le soufre et l'iode.

Comme ceux renfermant des chlorates, les mélanges de soufre et de bromates s'enflamment sous l'action de l'acide sulfurique concentré ou dilué. Bien que les mélanges de soufre et d'iodates puissent prendre feu par chauffage à une température suffisante, l'acide sulfurique ne les enflamme pas et se borne à faciliter la réduction de l'ion IO_3^- par le soufre.

L'intérêt que présentait l'étude de l'inflammation des mélanges bromatés, est dû au fait que d'une part les bromates sont beaucoup plus sensibles que les chlorates à l'action de l'acide et d'autre part qu'ils constituent une impureté dangereuse des chlorates industriels. De plus, tandis qu'avec les chlorates, le bioxyde de chlore formait le produit le plus important, résultant de la décomposition de l'acide chlorique, celle de l'acide bromique ne donne, comme nous l'avons montré dans une note antérieure, aucun oxyde de brome.

A notre connaissance et bien que le danger des bromates ait été souvent signalé (1) l'examen de cette question n'avait pas été abordée et en ce qui concerne l'action de l'acide sulfurique sur ces mélanges, nous n'avons trouvé aucun renseignement à ce sujet.

Cette étude présentant de nombreuses analogies avec celle publiée antérieurement (2) et relative à l'action de l'acide sur le système $\text{S} + \text{ClO}_3\text{M}$, nous nous y reporterons souvent au cours du présent exposé.

Les bromates de K, Ba et Ag, ainsi que le soufre utilisés, étaient les produits utilisés antérieurement et les raisons nous ayant conduit à remplacer le sel de plomb par le bromate d'argent, ont été indiquées dans la note précédente. L'iodate de potassium avait été obtenu en purifiant par recristallisation, le sel provenant de la décomposition par du sulfate de potassium, de l'iodate de baryum précipité, préparé suivant la méthode de Guichard (3). L'iodate de baryum obtenu par double décomposition entre l'iodate de potassium et le chlorure de baryum avait été purifié par recristallisation dans l'eau. L'iodate de plomb avait été préparé par double décomposition entre l'iodate de potassium et le nitrate de plomb, en opérant avec des solutions bouillantes, étendues et en milieu légèrement nitrique.

L'acide sulfurique pur utilisé, titrait 94,9 0/0 d' SO_3H_2 (acide concentré) et a servi à préparer une série de solutions diluées contenant de 80,7 0/0 à 0,5 0/0 de SO_3H_2 .

Les mélanges renfermant les bromates de K, Ba ou Ag, étaient les mêmes que ceux indiqués dans la note précédente, avec leurs températures minima d'inflammation et leurs teneurs en soufre; ils ont été employés immédiatement après leur préparation.

Les trois mélanges renfermant des iodates, présentaient les caractères suivants :

		Soufre 0/0
$\text{S} + \text{IO}_3\text{K}$	145°	13,7
$\text{S} + (\text{IO}_3)_2\text{Ba} \cdot \text{OH}_2$	125°	15,9
$\text{S} + (\text{IO}_3)_2\text{Pb}$	98°	14,6

Dans tous les essais effectués, nous avons suivi le mode opératoire indiqué antérieurement (2) la goutte de solution acide coulant le long des parois internes du tube à essai, au fond duquel était placé le mélange à examiner; pour les raisons déjà exposées (2) le poids de ce dernier n'a jamais dépassé le gramme. Tous ces essais ont été effectués entre 21° et 25°.

Mélanges de soufre et de bromates.

Comme dans le cas des chlorates (2) les résultats obtenus ont permis de dégager quelques règles générales, d'ailleurs communes aux deux catégories de mélanges :

1° Pour qu'une inflammation se produise, il est nécessaire que l'acide n'imbibe pas toute la masse.

2° Une goutte d'acide est suffisante pour assurer l'inflammation.

3° Celle-ci peut être réalisée avec les solutions acides diluées et il existe pour chaque mélange une concentration limite C, exprimée en SO_3H , 0/0, au dessous de laquelle aucune inflammation ne se produit, même par contact prolongé (24 heures à 22°).

Soufre et bromate de potassium. — Dès la mise en contact avec l'acide concentré, le mélange prend une coloration rouge, dégage des vapeurs de brome, puis s'enflamme rapidement. Nous avons observé que ce dernier résultat ne pouvait être obtenu que si le poids du mélange traité était $\geq 0,5$ g environ; avec des quantités plus faibles, l'inflammation se trouvant précédée par une réaction vive. Enfin, cette dernière étant activée par une légère addition d'eau, dans ces conditions l'inflammation devient immédiate. Contrairement au mélange de soufre et de chlorate de potassium, celui renfermant du bromate de potassium s'enflamme toujours avec l'acide concentré, sans que la présence de l'eau soit indispensable.

Avec les solutions acides diluées, l'inflammation est plus ou moins rapide et la concentration limite C a été trouvée égale à 0,6 0/0. On voit que ce mélange peut s'enflammer avec des solutions bien moins concentrées que le mélange $\text{S} + \text{ClO}_3\text{K}$ ($\text{C} = 47$ 0/0) et ceci explique le danger que présentent les bromates alcalins en présence de soufre.

Soufre et bromate de baryum. — L'acide concentré produit une coloration rouge, puis l'inflammation immédiate et ce résultat peut encore être obtenu en traitant 0,015 g de mélange par 0,037 g d'acide. Comme pour le sel de potassium la concentration limite C est de 0,6 0/0.

Soufre et bromate d'argent. — Avec l'acide concentré il y a également coloration rouge puis déflagration immédiate; 0,040 g de mélange pouvant encore être allumés par 0,037 g d'acide. La concentration limite C a été trouvée très élevée et atteignant 68 0/0; ce fait remarquable et paraissant attribuable à la nature du sel, fera l'objet d'une étude ultérieure.

Mécanisme de l'inflammation.

L'acide concentré décomposant les bromates, libère les produits provenant de la destruction de l'acide bromique, brome et oxygène, dont l'action sur le soufre a été exposée dans une note précédente. On a vu que par suite de l'absence d'oxydes de brome, il se formait uniquement du bromure de soufre, lequel provoque l'inflammation des mélanges soumis à son action. Tel est le cas de celui renfermant du bromate d'argent, ce sel agissant directement sur le bromure de soufre, à basse température, avec production de flammes. Pour les bromates de potassium et de baryum, nous avons indiqué le rôle de l'hydrolyse du bromure et son action thermique échauffant la masse jusqu'à ce que ce composé puisse brûler au contact du sel.

En présence de l'acide sulfurique, le mécanisme de l'inflammation est pour le bromate d'argent, le même que celui indiqué dans la note précédente. Mais avec les sels de baryum et de potassium la chaleur dégagée par la décomposition de l'acide bromique, au sein de la masse, constitue un fait nouveau et important. Cet acide se trouvant scindé en ses éléments, brome, oxygène et eau, toute son énergie est rendue disponible sous forme calorifique et les expériences effectuées montrent le rôle de cet apport de chaleur. Des essais de 0,05 à 0,15 g du mélange $\text{S} + (\text{BrO}_3)_2\text{Ba} \cdot \text{OH}$, ont été disposés dans de petites ampoules à parois minces, soufflées à l'extrémité de tubes de verre, puis chaque ampoule a été entourée de bromate solide (de potassium ou de baryum). En traitant le sel ainsi placé à l'extérieur, par quelques gouttes d'acide concentré, le mélange contenu dans l'ampoule, a pris feu, malgré la mauvaise conductibilité calorifique du verre, la quantité de chaleur dégagée ayant été suffisante. En remplaçant dans ces essais le mélange au bromate de baryum par celui au bromate de potassium (0,08 à 0,12 g.) il n'y a pas eu inflammation, par suite de la température d'inflammation plus élevée ($\theta = 135^\circ - 139^\circ$) et par l'écran thermique formé par la paroi de verre. Mais l'action du chauffage a été sensible, car elle a toujours provoqué une réduction du sel, avec émission de vapeurs de bromure de soufre.

Par suite de cet apport de chaleur, le rôle de l'hydrolyse du bromure se trouve réduit et ceci explique que le mélange de $\text{S} + \text{BrO}_3\text{K}$ prenne feu directement sous l'action de l'acide concentré, contrairement à ce qui avait été observé avec le mélange $\text{S} + \text{ClO}_3\text{K}$ (2).

Avec les bromates, on peut donc admettre le processus suivant. Dans la zone mouillée par l'acide concentré et ne pouvant par suite brûler, comme l'expérience l'a montré, la décomposition immédiate de l'acide bromique dégageant de la chaleur, il en résulte une brusque élévation de la température des matières contenues dans la zone sèche, entourant la première. Cette zone sèche se trouvant également

soumise à l'action des vapeurs de brome et de bromure de soufre, émises par la première, s'enflamme rapidement. Si l'acide est dilué, l'apport de chaleur ne sera plus suffisant pour provoquer une inflammation rapide, mais celle-ci étant obtenue, comme l'a montré l'expérience, au bout d'un temps d'autant plus long que la solution acide est plus diluée, ce résultat est dû à l'hydrolyse du bromure de soufre formé. Cette hydrolyse s'effectuant dans les conditions indiquées dans la note précédente, pour le mélange à base de bromate de potassium et s'appliquant de même aux autres mélanges bromatés.

Nous avons vu qu'une seule goutte était susceptible comme avec les chlorates, d'allumer une quantité illimitée de mélange. Il y a encore, dans ce cas, disproportion entre la minime quantité de brome libéré et l'effet obtenu, mais cette quantité est suffisante pour déclencher la série des réactions exothermiques.

Mélanges de soufre et d'iodates.

Nous avons observé que sous l'action de l'acide sulfurique, les mélanges de soufre et d'iodates, ne produisaient pas de flammes. En traitant les mélanges renfermant les sels de potassium, de baryum ou de plomb, par l'acide concentré ou par des solutions contenant 80,7 et 63,9 0/0 d' SO_3H_2 , aucune inflammation n'a eu lieu même par contact prolongé vers 23°. Cependant, avec l'acide concentré, on a pu constater une réaction assez vive, avec échauffement, libération d'anhydride sulfureux et de vapeurs d'iode, par suite de la réduction par le soufre, de l'acide iodique dissous dans l'acide sulfurique; l'halogène mis en liberté, ne se combinant pas avec le soufre se dégage et la chaleur résultant de la réduction de l'acide oxyhalogéné est insuffisante pour porter brusquement à la température de la partie du mélange non touchée par l'acide.

Dans le cas des mélanges chloratés ou bromatés, nous avons vu que grâce à l'hydrolyse des halogénures de soufre, le métallosulfure pouvait atteindre son maximum d'oxydation, (SO_2). En présence des iodates, la réduction de l'ion IO_3^- par le soufre n'a lieu qu'en milieu anhydre (acide sulfurique concentré) en donnant $\text{SO}_2 + \text{I}_2$, qui ne peuvent réagir, par suite de l'absence d'eau. L'oxydation du soufre en anhydride sulfureux ne dégageant qu'une quantité de chaleur inférieure à celle fournie au stade SO_2 (69,3 cal au lieu de 103,8 cal) on conçoit que l'échauffement soit insuffisant, la transformation ne dépassant pas la réduction de l'acide iodique. De plus, une partie de l'énergie thermique disponible est employée à la vaporisation de l'iode.

En résumé, par suite de l'absence de combinaison entre le soufre et l'iode, aucune réaction exothermique supplémentaire ne pouvant intervenir, il en résulte que ces mélanges, bien que combustibles et capables de prendre feu par chauffage, ne peuvent s'enflammer sous l'action de l'acide sulfurique même concentré.

Ceci constitue une nouvelle preuve du rôle capital que joue, la formation des halogénures de soufre dans le mécanisme de l'inflammation des mélanges de soufre et de chlorates ou de bromates, par l'acide sulfurique.

Conclusions.

Le mouillage partiel des mélanges de soufre et de bromates de potassium de baryum ou d'argent, par l'acide sulfurique concentré ou convenablement dilué, provoque dans la partie imbibée un ensemble de réactions, assurant l'inflammation du reste de la masse. Avec l'acide concentré, la chaleur provenant de la décomposition de l'acide bromique joue le rôle principal, tandis qu'avec les solutions d'acide dilué, c'est l'hydrolyse du bromure de soufre qui conditionne le phénomène.

Les mélanges à base de bromates de potassium et de baryum sont particulièrement sensibles à l'action de l'acide, une solution renfermant 0,6 0/0 SO_3H_2 étant encore suffisante pour provoquer leur inflammation. Par contre, en présence du bromate d'argent, pour qu'il y ait allumage, la concentration en acide ne doit pas descendre au dessous de 68 0/0.

Avec les iodates de potassium, du baryum ou de plomb, l'absence de combinaison entre le soufre et l'iode, empêche toute élévation brusque de la température et ces mélanges ne s'enflamment pas même par traitement avec l'acide concentré.

(1) R. GARTENMEISTER, *Chem. Zeit.*, 1907, 31, 174 et H. KLOPSTOCK, *Chem. Zeit.*, 1909, 33, 21. — (2) F. TARADOIRE, *Bull. Soc. Chim.*, 1942, 9, 610. — (3) P. GUICHARD, *Bull. Soc. Chim.*, 1909, 5 (4), 722.

N° 24. — Recherches sur les lactames colorées. Sur deux isomères du diphenylisoindigo. La bétaine N.N'-diphénylquinindoléiniumcarboxylique, et la N.N' - diphényldibenzotétrahydronaphtyridinedione; par MM. P. CHOVIN et J. GUNTART (23.11.43).

Le présent travail se rattache à une étude d'ensemble des corps à structure isoindigoïde et de leurs isomères, les naphtyrones. Il est consacré à l'hydrolyse de l'isoindigo et du diphenylisoindigo. Le premier de ces deux produits avait déjà été étudié, cependant il a été repris dans l'espoir, qui s'est révélé vain, d'aboutir à un isomère dérivé de la naphtyridine. Ce n'est qu'avec le diphenylisoindigo que le dérivé attendu a pu être isolé, ainsi qu'un autre isomère, à structure bétainique.

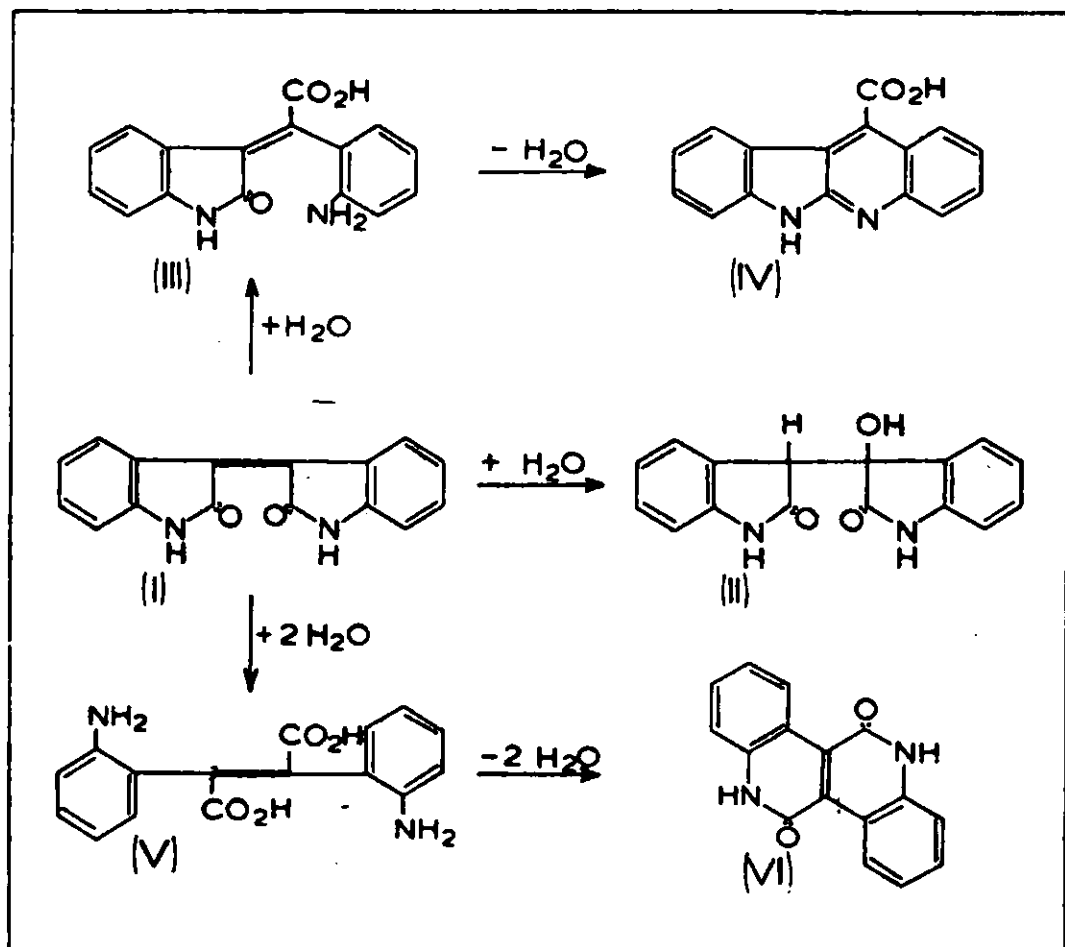
Dans un travail déjà ancien, Friedländer et Sander (1), étudiant l'hydrolyse de l'isoindigo (I), avaient obtenu deux corps, l'un blanc (II), résultant de la fixation de H_2O sur la double liaison centrale, l'autre jaune (IV), l'acide quinindoléinecarboxylique, dont la formation se déduit de l'ouverture d'un des deux cycles lactamiques avec recyclisation ultérieure (schéma I $\rightarrow$ III $\rightarrow$ IV).

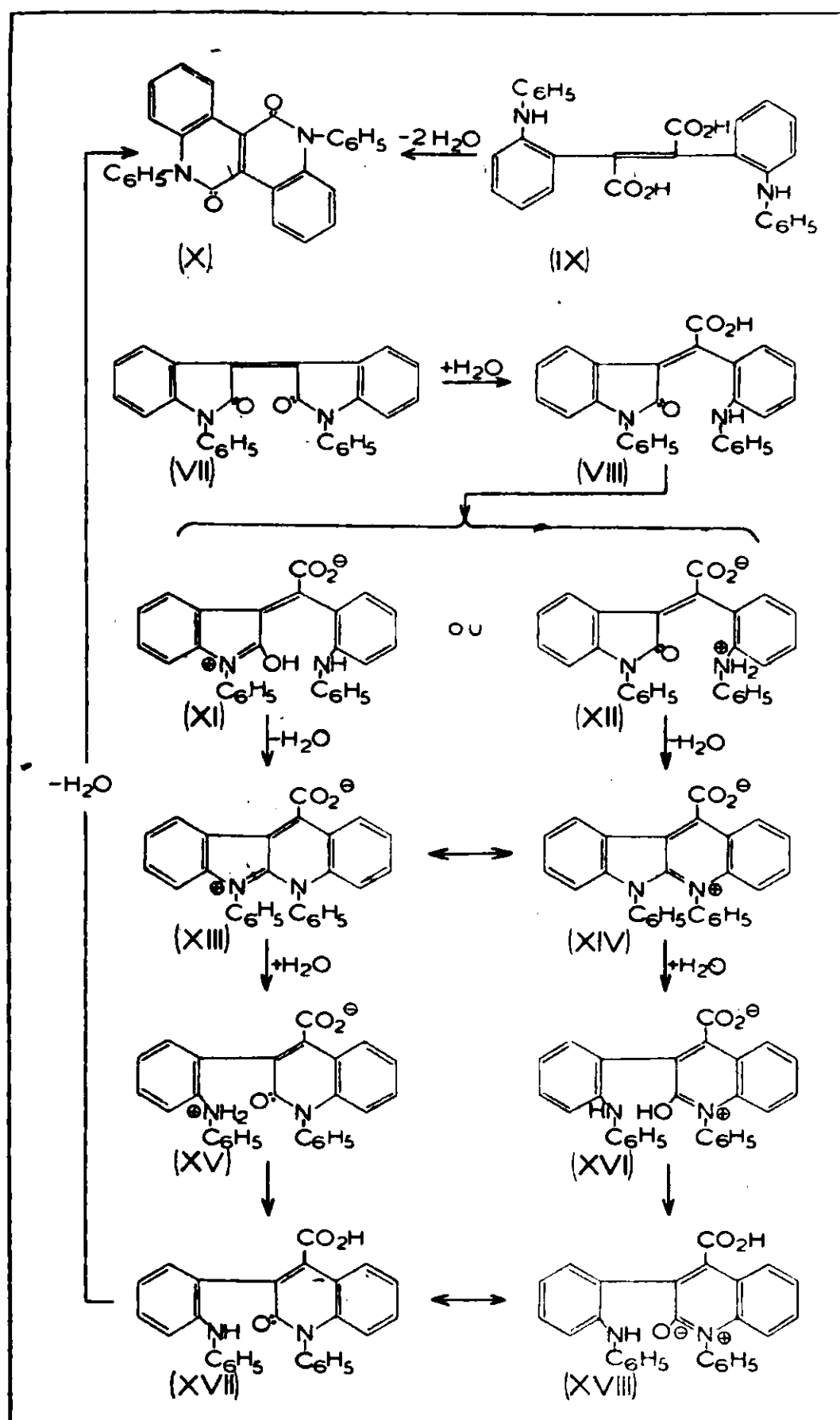
Ces deux produits ne sont pas les seuls qu'on aurait pu logiquement attendre de la réaction. On aurait pu, en effet, escompter la formation d'une dibenzotétrahydronaphtyridinedione (VI), par ouverture des deux cycles lactamiques au lieu d'un seul, et perte ultérieure de 2 H_2O (schéma I $\rightarrow$ V $\rightarrow$ VI).

Nous avons repris la réaction de Friedländer et Sander, sans pouvoir mettre en évidence la formation de (VI), par suite de la destruction totale du colorant initial dès que se prolonge l'attaque alcaline.

En choisissant une autre matière première, le diphenylisoindigo (VII), il a été possible d'obtenir simultanément par hydrolyse alcaline deux isomères du colorant initial : un corps jaune que l'on peut tenir pour un dérivé de la naphtyridine escomptée, la N.N'-diphényldibenzotétrahydronaphtyridinedione, et un corps blanc, vraisemblablement un dérivé bétainique de la quinindoléine, la bétaine N.N'-diphénylquinindoléiniumcarboxylique.

Il a pu être établi que le rendement global en isomère blanc plus isomère jaune est à peu près indépendant de la durée de la réaction d'hydrolyse (tout au moins si l'on ne prolonge pas trop l'action des agents alcalins, par exemple au delà de 30 minutes, auquel cas une destruction partielle intervient). De plus, le rendement en isomère jaune croît avec la durée de l'attaque, et, corrélativement, le rendement





en isomère blanc décroît jusqu'à s'annuler. Ce détail a de l'importance, ainsi qu'en jugera ultérieurement, pour fixer les constitutions des corps en présence.

En outre il est possible de passer directement de l'isomère blanc à l'isomère ja par une nouvelle hydrolyse alcaline.

Le mécanisme de la transformation paraît être le suivant : par attaque alcaline, le diphénylisoindigo (VII) voit successivement un, puis deux cycles lactamiques s'ouvrir pour former un monoacide (VIII) puis un diacide (IX).

Ce dernier, par perte ultérieure de $2\text{H}_2\text{O}$, donne la N.N'-diphényldibenzotétrahydronaphtyridinedione (X) attendue.

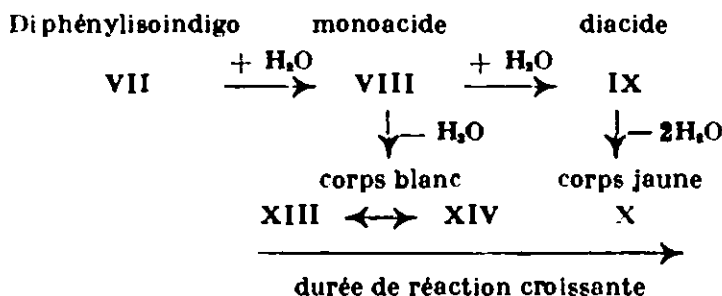
Quant au monoacide (VIII), il se transforme, par migration du proton du carboxyle, soit en (XI), soit en (XII) et, dans les 2 cas, l'élimination ultérieure et spontanée de H_2O conduit aux deux formes mésomères (XIII $\longleftrightarrow$ XIV) de la bétaine N.N'-diphénylquinindoléiniumcarboxylique.

Le passage direct de l'isomère blanc à l'isomère jaune par une nouvelle attaque aux agents alcalins peut se comprendre ainsi : par ouverture du cycle pentagonal de (XIII $\longleftrightarrow$ XIV), on a boutit à (XV) ou à (XVI), puis, par migration de proton aux deux formes mésomères (XVII $\longleftrightarrow$ XVIII). La N.N'-diphényldibenzotétrahydronaphtyridinedione X résulte de l'élimination de H_2O entre le carboxyle et le groupe amine secondaire de (XVII).

Le fait que, plus l'attaque est de courte durée, plus on a de corps blanc et moins on a de jaune, fixe les constitutions respectives (XIII $\longleftrightarrow$ XIV) et (X) admises pour ces produits.

En effet, des deux réactions d'hydrolyse successives qui conduisent au monoacide (VIII) et au diacide (IX), la première est à peu près instantanée, la seconde est manifestement plus lente. Il en résulte que si l'on prolonge l'attaque alcaline, le monoacide (VIII) formé initialement disparaît au profit du diacide (IX).

En conséquence, d'une part, une courte attaque conduit presque uniquement au corps blanc (XIII $\longleftrightarrow$ XIV), une attaque plus longue uniquement au corps jaune (X) :



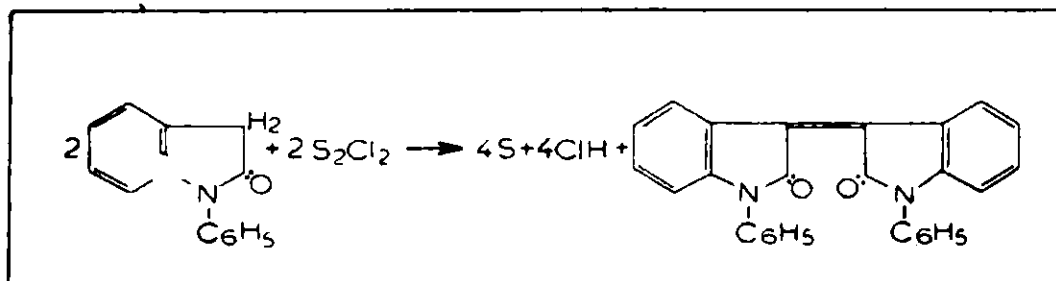
D'autre part, on conçoit ainsi que la somme : isomère blanc + isomère jaune soit à peu près indépendante de la durée de l'attaque.

Le corps jaune, chauffé sous vide, se décompose. Parmi les produits sublimés on a pu caractériser la N-phénylisatine. Quant au corps blanc, chauffé, soit seul, soit en présence d'anhydride acétique ou d'acide sulfurique, il se détruit en subissant une isomérisation partielle qui conduit au diphénylisoindigo initial. Le mécanisme de cette transformation est encore obscur. Elle se comprendrait si le corps blanc était, non pas un isomère, mais un produit d'hydratation du diphénylisoindigo, tout comme le corps blanc de Friedländer et Sander est un produit d'hydratation de l'isoindigo. Mais les analyses ne laissent aucun doute à cet égard, il s'agit bien d'un isomère et non d'un produit d'hydratation.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

I. — Préparation du N.N'-diphénylisoindigo.

Comme l'un d'entre nous l'a déjà signalé (2), on peut, en généralisant une méthode due à Marschalk (3), obtenir des corps à structure indigolde ou isoindigolde en oxydant par le chlorure de soufre les composés du type oxindolk ou indoxyle correspondants. Ce mode de préparation appliqué en particulier au phényloxindol donne le N.N'-diphénylisoindigo avec un rendement voisin de 80 0/0.



Les essais systématiques faits dans le but de déterminer les meilleures conditions de température, temps de chauffe, solvant et concentration des réactifs en présence ont conduit à adopter la méthode suivante :

Dans un ballon de 200 cm³ muni d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant à reflux, d'une ampoule à brome et d'un thermomètre, on introduit 5 g de N-phényloxindol et 35 cm³ de xylène. On chauffe au moyen d'un bain d'huile, jusqu'à ce que le thermomètre intérieur marque 120° et l'on maintient la masse à cette température pendant toute la durée de la réaction. Le N-phényloxindole est alors entièrement dissous. On lance l'agitation mécanique et l'on fait tomber goutte à goutte, par l'ampoule à brome, 5 g de chlorure de soufre, ce qui demande 3 à 5 minutes. L'acide chlorhydrique se dégage aussitôt et l'on peut observer dans le ballon la précipitation du N.N'-diphénylisoindigo, coloré en rouge. Quand tout est introduit, on laisse encore 10 minutes à 120°, puis on refroidit. Le N.N'-diphénylisoindigo s'est alors pratiquement entièrement déposé. On essore à la trompe; le xylène entraîne la majeure partie du soufre issu de la réaction. Enfin le produit brut est claircé 3 ou 4 fois avec 3 cm³ d'éther chaque fois, dans le but d'éliminer le xylène et le soufre restants. Le solvant de lavage, d'abord blanchâtre, redevient transparent au 4^e lavage. Après séchage sous vide le rendement en N.N'-diphénylisoindigo brut se monte à 78 0/0 de la théorie (3,92 g), et son point de fusion instantanée au bloc d'or atteint 327°.

Il est à remarquer que, contrairement à toute attente, le sulfure de carbone n'a pas été employé pour éliminer le soufre, car le N.N'-diphénylisoindigo est relativement soluble dans ce solvant.

Le N.N'-diphénylisoindigo recristallise facilement dans le xylène à raison de 30 cm³ par g. Le rendement de recristallisation est 78 0/0 (2^e jet : 14 0/0). Le N.N'-diphénylisoindigo pur se présente en petites aiguilles rouge foncé, dont le point de fusion s'élève à 329°.

Le N-phényloxindole utilisé a été préparé par la méthode de Stollé (4). Mais l'auteur ne spécifiant que la température, il a fallu préciser les autres conditions opératoires. Dans un ballon parfaitement sec, on chauffe, au bain d'huile à 170°, un mélange intime de 2 molécules de chlorure d'aluminium et d'une molécule de chloracétyldiphénylamine (5) jusqu'à fin de dégagement d'acide chlorhydrique (1 h 1/2 environ). Après refroidissement, on détruit le composé formé par un mélange de glace et d'eau chlorhydrique. Le N-phényloxindole, insoluble dans ce milieu, est filtré et recristallisé dans l'alcool à raison de 4 cm³ par g. (Rendement global : 90 0/0 de la théorie; point de fusion : 120°, 5-121°.)

II. — Hydrolyse alcaline du N.N'-diphénylisoindigo.

Tous les essais d'hydrolyse alcaline du N.N'-diphénylisoindigo suivant la méthode proposée par Friedländer et Sander pour l'isoindigo (1), c'est-à-dire en traitant 100 mg de substance par 0,5 cm³ d'alcool et 2 cm³ de soude N sont demeurés vains. L'attaque de la substance a dû être faite au moyen de potasse alcoolique à 10 0/0. Comme il est signalé dans la partie théorique, l'hydrolyse conduit à la formation de deux corps, l'un blanc, l'autre jaune. Le corps blanc, ou bétaine N.N'-diphénylquinindoléniumcarboxylique, précipite en diluant à l'eau la solution obtenue après hydrolyse alcaline du N.N'-diphénylisoindigo, tandis que le jaune ou N.N'-diphénylidibenzotétrahydronaphtyridinedione, précipite par addition d'acide acétique, ou mieux d'acide chlorhydrique au filtrat du corps blanc.

a) *Étude des rendements en fonction du temps de chauffe.* — 100 mg de N.N'-diphénylisoindigo et 1 cm³ de potasse alcoolique à 10 0/0 sont chauffés dans un tube muni d'un condenseur, à la température d'ébullition de l'alcool, au moyen d'un bain d'huile. Après un certain temps à cette température, on refroidit, filtre la solution, qui peut contenir quelques impuretés et dilue avec 1 cm³ d'eau. On recueille le corps blanc. Le filtrat est acidifié par 1 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et le corps jaune précipite.

Le tableau suivant donne, en fonction du temps de chauffe, les rendements en corps bruts, c'est-à-dire assez impurs, comme nous le verrons par la suite.

Temps en minutes	Corps blanc,	Corps jaune
	par rapport au diphénylisoindigo	par rapport au diphénylisoindigo
3	40 0/0	48 0/0
5	17 0/0	61 0/0
10	9 0/0	77 0/0
15	4 0/0	86 0/0
20	traces	85 à 90 0/0

Il en ressort :

1° Que la quantité de corps blanc décroît avec le temps de chauffe, tandis que la quantité de jaune croît;

2° Que la somme des rendements demeure sensiblement constante.

b) *Préparation de la bétaine N.N'-diphénylquinindoléliumcarboxylique.* — On dissout 1 g de N.N'-diphénylisoindigo dans 10 cm³ de potasse alcoolique à 10 0/0 et on porte à l'ébullition pendant 3 minutes. On refroidit, dilue avec 10 cm³ d'eau, filtre et sèche sous vide le corps qui s'est déposé. 5 clairçages au benzène et 2 l'alcool sont nécessaires pour éliminer toutes les impuretés et, en particulier, le corps rouge initial inaltéré que l'on retrouve dans le produit brut.

La bétaine N.N'-diphénylquinindoléliumcarboxylique est insoluble dans tous les solvants usuels. On la recrystallise en la dissolvant à froid dans 250 cm³ de benzène pour 100 mg de produit brut claircé et en concentrant sous vide car l'action de la chaleur la détruit. Le rendement global, après clairçages et recrystallisation, atteint au maximum 12 0/0 de la théorie.

L'échantillon le plus pur obtenu en fines aiguilles incolores, à un point de fusion instantané, pris au bloc d'or, s'élevant à 350°-352°.

Analyse :

C	Théorie: 81,14	H	Théorie: 4,38	N	Théorie: 6,76
	Trouvé: 80,68		Trouvé: 4,68		Trouvé: 7,09

La bétaine N.N'-diphénylquinindoléliumcarboxylique, se transforme en N.N'-diphénylisoindigo par action de la chaleur, de l'acide sulfurique concentré à froid ou de l'anhydride acétique à chaud. L'action prolongée d'un courant de cétène dans sa suspension étherée ou acétonique ne donne pas de dérivé acétylé. Elle est pratiquement insoluble dans une solution de carbonate de sodium à 10 0/0;

c) *Préparation de la N.N'-diphényldibenzotétrahydronaphtyridinedione.* — On porte à douce ébullition pendant 20 minutes un mélange de 10 cm³ de potasse alcoolique à 10 0/0 et de 1 g de N.N'-diphénylisoindigo. Puis on refroidit, étend avec 10 cm³ d'eau et filtre si c'est nécessaire afin d'obtenir une solution limpide. On ajoute alors goutte à goutte de l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à fin de précipitation. (L'acide acétique ne donne pas une précipitation complète ni instantanée.) La N.N'-diphényldibenzotétrahydronaphtyridinedione, d'abord jaunâtre, ne tarde pas à prendre une teinte brun foncé. On filtre et sèche. Le rendement en corps brut est de 85 à 90 0/0. La purification se fait en clairçant plusieurs fois le produit brut au benzène puis en le recrystallisant dans le chloroforme à raison de 250 cm³ par g. La N.N'-diphényldibenzotétrahydronaphtyridinedione est soluble dans ce solvant, tandis que des impuretés ne le sont pas; on fait donc une filtration à chaud après dissolution dans le chloroforme. Deux clairçages avec ce solvant ainsi qu'une nouvelle recrystallisation permettent d'avoir le produit à un état de pureté suffisant. Il se présente alors sous forme de fines aiguilles jaunes et fond en se sublimant à 416°-417°. Le rendement global peut atteindre pour le premier jet: 30 0/0.

Analyse :

C	Théorie: 81,14	H	Théorie: 4,38	N	Théorie: 6,76
	Trouvé: 80,52		Trouvé: 4,45		Trouvé: 6,72

La N.N'-diphényldibenzotétrahydronaphtyridinedione est insoluble dans la plupart des solvants organiques, sauf dans le chloroforme. Par sublimation sous vide poussé (1/500 de mm), elle donne la N-phénylisatine;

d) *Passage de la bétaine N.N'-diphénylquinindoléliumcarboxylique à la N.N'-diphényldibenzotétrahydronaphtyridinedione.* — Comme il a été déjà signalé dans la partie théorique en poursuivant l'hydrolyse du corps blanc, on obtient le jaune

20 mg de bétaine N.N'-diphénylquinindoléliumcarboxylique sont additionnées à 0,3 cm³ de potasse alcoolique à 10 0/0 et on porte le mélange à ébullition pendant 15 minutes. On refroidit ensuite, acidifie la solution à l'acide chlorhydrique et recueille 8 à 9 mg d'un corps brun. Ce dernier, après clairçages et recrystallisation dans le benzène, a été identifié à la N.N'-diphényldibenzotétrahydronaphtyridinedione (F. 417°).

• • •

Pour terminer cette étude, la question s'est posée de savoir si une hydrolyse alcaline plus poussée de N.N'-diphénylisoindigo ne donnerait pas encore d'autres composés. Les essais faits en augmentant le temps de chauffe ou la quantité de potasse alcoolique à 10 0/0 par rapport au N.N'-diphénylisoindigo ont tous abouti à la N.N'-diphényldibenzotétrahydronaphtyridinedione.

Seule une potasse alcoolique plus concentrée (25 0/0 environ) a donné comme produit final des corps différents qui se sont révélés incristallisables. Le N.N'-diphénylisoindigo était alors entièrement détruit.

(1) FRIEDLANDER et SANDER, B., 1924, 57, 647. — (2) P. CHOVIN, C. B., 1942, 215, 42 et C. R., 1942, 215, 467-468. — (3) MARSHALK, Bl. Soc. Chim. (5), 1942, 9, 690 et 826. — (4) STOLLE, B., 1914, 47, 2121. — (5) CLARK, Soc., 1910, 97, 489.

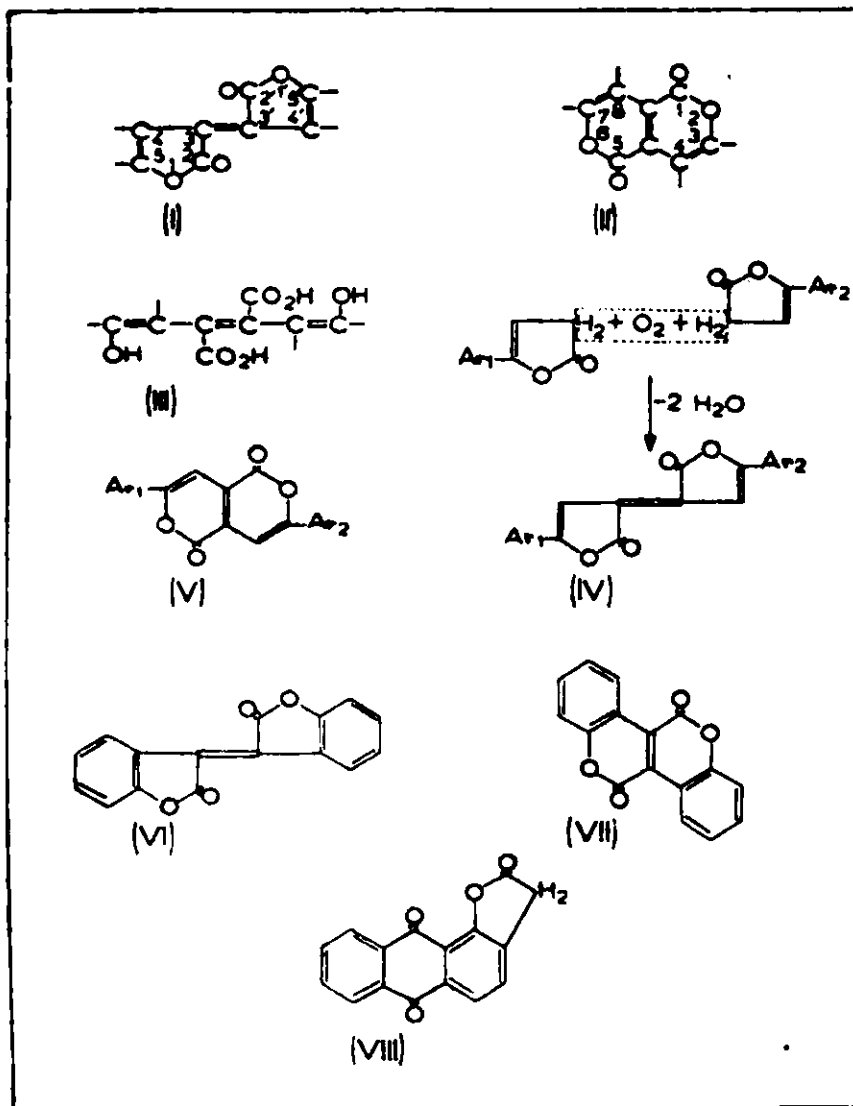
N° 25. — Recherche sur les lactones colorées. Constitution des colorants de Pechmann, de l'isooxindigo et des naphtyrones; par MM. CHOVIN et J. GUNTART (15.12.43).

L'étude de la constitution de certaines dilactones se heurte à une difficulté inhérente à la disposition des divers groupements susceptibles de s'estérifier mutuellement, et qui permettent, de ce fait, deux arrangements isomériques entre lesquels il est quelquefois difficile de choisir. Tel est le cas des arrangements I, du type isooxindigoïde, et II, du type naphtyrone, dont on peut concevoir le passage de l'un à l'autre par l'intermédiaire d'un diacide III, quelquefois isolé, par fixation, puis élimination de deux H_2O . Il en résulte que toute action hydrolysante risque d'être, du même coup, isomérisante.

Les corps qui peuvent ainsi répondre à l'un ou l'autre des deux arrangements isomériques I ou II sont, d'une part, les colorants de Pechmann rouges et leurs isomères jaunes, d'autre part, les deux isomères de l'oxindigo, l'un orangé, l'autre jaune, dont l'un est par conséquent l'isooxindigo, mais sans qu'on sache, de manière certaine, lequel, de l'orangé ou du jaune, répond à cette constitution.

Les colorants de Pechmann.

Les corps connus sous le nom de colorants de Pechmann se forment soit par déshydratation des acides aroylacryliques (1), soit par réduction des aroylpyruvates d'éthyle (2), soit, plus généralement, par condensation d'un acide aroylpyruvique sur un acide aroylpropionique (3). Ces trois modes de formation ne permettent pas de choisir entre les configurations IV et V, car on peut, sur le papier, disposer les formules des réactifs en vue d'aboutir, soit à IV, soit à V. Un autre mode de formation consiste à oxyder la lactone des acides aroylpropioniques (4), ce qui est un premier indice en faveur de la structure IV, bien que l'un de nous ait pu montrer qu'il ne faille pas voir là une preuve péremptoire (5).



Sur cet argument, et surtout en se basant sur un ingénieux rapprochement avec la formule de l'indigo, Bogert et Ritter (6) concluent en adoptant la structure IV. Corrélativement, ils attribuent la formule V aux isomères jaunes des colorants de Pechmann obtenus à partir de ces derniers par hydrolyse alcaline.

Ch. Dufraisse et P. Chovin (7), réfutant l'argument basé sur la couleur, font remarquer que l'analogie de constitution doit être plus étroite avec l'isooxindigo qu'avec l'indigo, et indiquent, bien que l'isooxindigo soit inconnu à l'époque, que la formule IV ne semble devoir convenir tout au plus qu'à un corps jaune. Ils adoptent alors la structure V de préférence à IV.

P. Chovin, dans un travail ultérieur (8), à l'occasion de la synthèse nouvelle et plus générale des colorants de Pechmann, dont il a été question précédemment, confirme cette manière de voir et attribue la formule IV aux isomères jaunes, tout en indiquant que le problème ne lui semble pas résolu.

On se trouve donc, en ce qui concerne ces corps, devant deux systèmes inverses de formules, entre lesquels le moment est venu de choisir.

L'isooxindigo.

Par une extension de la synthèse des colorants de Pechmann, P. Chovin est arrivé (9) en condensant l'acide *o*-hydroxyphénylgyoxylique sur l'acide *o*-hydroxyphénylacétique, à un corps orangé, isomère de l'oxindigo, auquel il a d'abord attribué la formule VII d'une dibenzonaphtyrone, par analogie avec la formule V admise à l'époque pour les colorants de Pechmann. Par hydrolyse alcaline, on aboutit à un isomère jaune, auquel revient donc, dans cette hypothèse, la formule VI de l'isooxindigo.

Mais un travail de Marschalk (10) devait tout remettre en question. Cet auteur, en oxydant par divers réactifs la lactone de l'acide hydroxy-1-anthraquinonylacétique-2 (VIII) obtient un corps rouge, qu'il tient d'emblée pour le diphtaloyl-isooxindigo dérivé de I, et qu'il parvient à reproduire par une synthèse typiquement indigoïde. De plus, par hydrolyse alcaline, il obtient un isomère, jaune celui-là, auquel revient donc une constitution dérivée de II.

Les différentes synthèses du corps rouge de Marschalk, plus particulièrement la synthèse indigoïde, ne laissent guère planer de doute sur la constitution de ce produit. Il en résulte que, des deux isomères en question, le rouge a la constitution isoindigoïde, le jaune la constitution naphtyrone.

Or, dans la série de l'isooxindigo, de même que dans celle des colorants de Pechmann, on se trouve également en présence de couples d'isomères, l'un étant plus coloré (orangé ou rouge), l'autre moins coloré, jaune le plus souvent. En outre le parallélisme est excellent entre toutes ces séries y compris celle de Marschalk, car c'est toujours l'isomère le moins coloré qui résulte de l'hydrolyse alcaline du plus coloré. Si l'on hydrolyse l'isomère le moins coloré, on le retrouve identique à lui-même après traitement. C'est dire que la cyclisation spontanée de l'acide du type III conduit toujours à l'isomère le moins coloré. C'est donc l'isomère jaune qui est le plus stable. Selon la systématique de Bogert et de Marschalk, il faut attribuer la constitution isoindigoïde à l'isomère le plus coloré, la constitution naphtyrone à l'isomère le moins coloré. Selon la systématique de Dufraisse et Chovin, ce serait l'inverse.

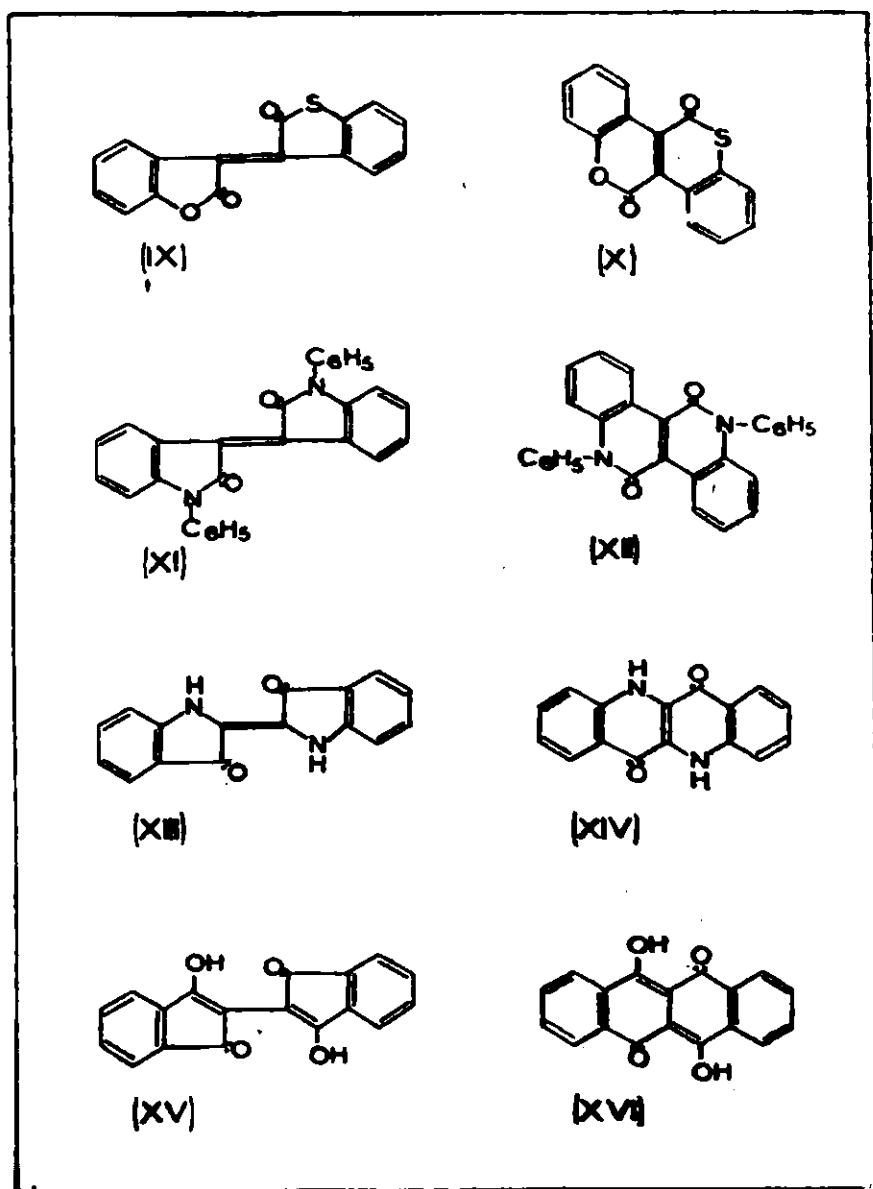
Il semble bien qu'il faille abandonner cette manière de voir et revenir à la formule isoindigoïde pour l'isomère le plus coloré.

En dehors des arguments déjà développés en ce sens, on peut en tirer d'autres de nos précédentes publications. Ainsi P. Chovin (11) a décrit la synthèse d'un isoindigoïde soufré et oxygéné IX, en cristaux jaune orangé, dans des conditions qui ne laissent guère d'incertitude sur la constitution à admettre. Ce corps prend naissance par condensation de la thionaphtènequinone et de l' α -coumaranone au sein de l'anhydride acétique à l'ébullition, c'est-à-dire en présence d'un réactif qui non seulement n'a aucune tendance à ouvrir les cycles lactonique et thiolactonique des matières premières, mais qui, au contraire, les fermeraient s'ils étaient ouverts. On peut donc affirmer dans ce cas que toute action isomérisante est écartée et que le corps orangé décrit comme isoindigoïde a bien cette constitution. Ce corps, par isomérisation alcaline, se transforme en un isomère jaune, auquel on peut donc attribuer la structure d'une thianaphtyrone X.

Donc, ici encore, l'isomère le moins coloré est le plus stable et prend naissance par action des alcalis sur l'isomère le plus coloré.

Le parallélisme se poursuit encore dans une autre série isoindigoïde, celle du diphenylisoindigo XI, corps rouge dont la constitution ne saurait être mise en question, et qui, par isomérisation alcaline, se transforme, entre autres, ainsi que nous l'avons montré dans un autre mémoire (12), en un corps jaune XII dérivé de la naphtyridine : la N.N'-diphényldibenzo-3.4.7.8-tétrahydronaphtyridine-2.6-dione-1.5.

Tous ces exemples montrent donc que le diacide du type III, qui résulte de l'action des alcalis sur les corps des types I et II, se cyclise très facilement, quelquefois spontanément, en corps du type II, moins coloré que l'isomère du type I.



PL:ff

L'analogie entre les couleurs respectives des corps isoindigoïdes, à structure bipentagonale et de leurs isomères à structure bihexagonale peut s'étendre à un cas analogue, décrit par Robinson et Ainley (13) : à l'indigo XIII, correspond un isomère dérivé de l'épindoléine, l'épindoléinedione XIV ou dibenzo-2.3.6.7-tétrahydronaphtyridine-1.5-dione-4.8, qui n'est que jaune alors que l'indigo est bleu. En réalité, c'est sur un homologue diméthylé que la comparaison a été établie, ce qui ne change rien aux conclusions.

Ici le passage direct de XIII à XIV est impossible, mais la comparaison des couleurs n'en garde pas moins sa force démonstrative.

Enfin, au bis-dicétohydrindène XV, violet brun, à structure bipentagonale, correspond un isomère moins coloré, rouge orangé, l'isoéthinediphtalide XVI, à structure bihexagonale.

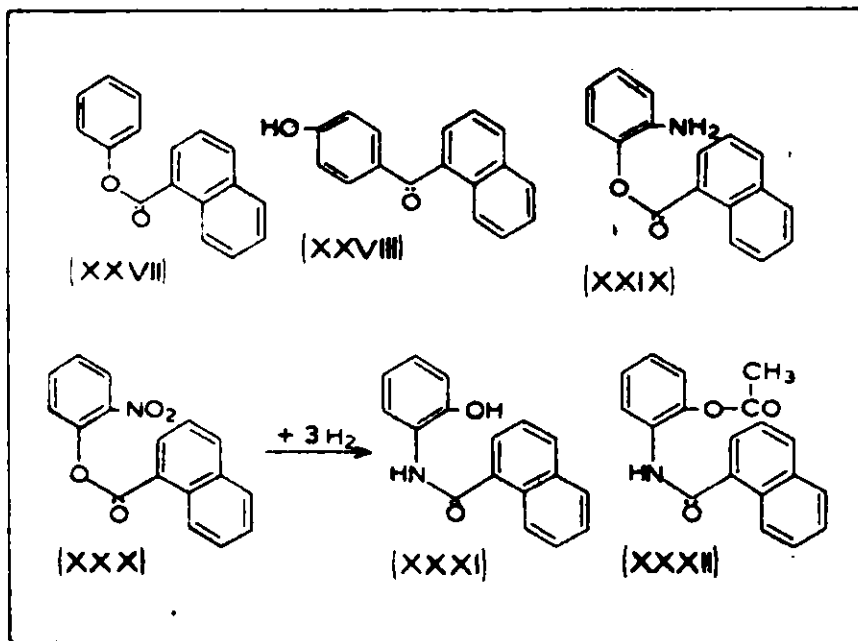
On peut donc conclure que lorsqu'à un colorant indigoïde ou isoindigoïde à structure bipentagonale correspond un isomère à structure bihexagonale à cycles accolés, c'est ce dernier qui est le moins coloré.

Si l'on applique cette remarque aux colorants de Pechmann et à l'isooxindigo, on doit en conclure que les colorants de Pechmann doivent être du type isoindigoïde I et que l'isooxindigo doit être l'isomère orangé.

On peut encore étayer cette conviction en se référant à des considérations sur la facilité de formation des cycles, et en montrant que la déshydratation cyclisante de III en II est la seule possible. En d'autres termes, dans le cas qui nous intéresse, c'est la formation de cycles hexagonaux qui est la règle.

Ainsi la formation de l' α -coumaranone, XVII, la lactone pentagonale de l'acide *o*-hydroxyphénylacétique, n'est pas spontanée. On remarquera qu'il en est de même d'ailleurs de la lactone hexagonale XVIII de l'acide mélilotique. Mais ni l'un ni l'autre de ces corps ne saurait représenter la moitié soit de I (par exemple de l'isooxindigo), soit de II (par exemple de la dibenzonaphtyrone), en raison de l'absence de la double liaison qui unit les deux moitiés pentagonales de I ou qui est commune aux deux moitiés hexagonales de II.

Mais alors que les corps qui dérivent de XVII par la présence d'une double liaison au carbone β , tels l'oxime XIX ou la coumaranedione XX, ne se forment pas spontanément à partir des acides correspondants, la coumarine XXI, qui dérive de XVIII par la présence d'une double liaison entre les carbones β et γ , se forme, elle, directement à partir de l'acide coumarinique, sans qu'il soit besoin de faire intervenir les agents déshydratants.



On peut aller encore plus loin dans cette voie. Les acides correspondants aux diverses benzocoumarines, XXII à XXIV, dans lesquelles on peut reconnaître une moitié d'arrangement de dibenzonaphtyrone, ne sont pas connus à l'état libre.

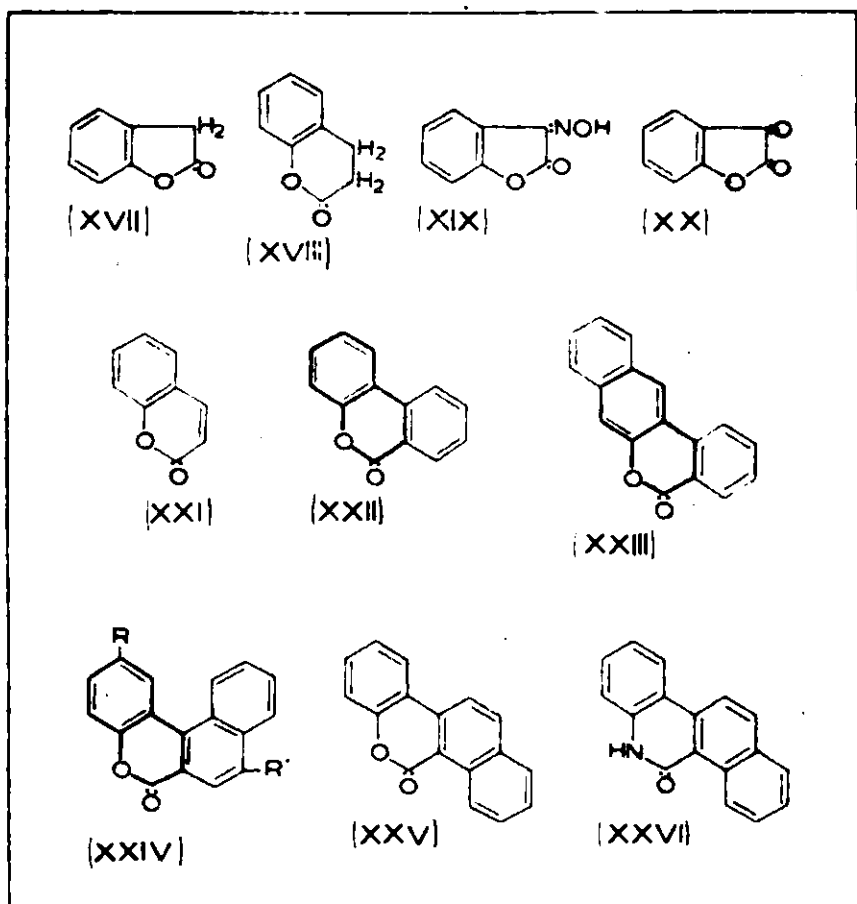
Le corps XXII, ou biphénylméthylolide, est particulièrement suggestif à cet égard car il représente plus qu'une moitié de dibenzonaphtyrone: le cycle en benzo voisin du carbonyle y est l'analogue isocyclique du deuxième cycle lactonique de la dibenzonaphtyrone. Nous aurions aimé compléter la démonstration en préparant la naphthocoumarine XXV, afin d'étudier la stabilité de son cycle lactonique, eu égard à la grande analogie de ce corps avec l'isomère de l'isooxindigo. Mais les circonstances actuelles ne nous ont pas permis de mener à bien cette synthèse.

Le chemin le plus simple eut consisté à partir de la benzophénanthridone XXVI et à y remplacer le groupe NH par un oxygène, par diazotation de l'acide aminé résultant de l'hydrolyse alcaline. Mais il a été complètement impossible d'acquérir le chrysène, matière première initiale. Nous avons songé ensuite à cycliser, par une réaction de Scholl, l' α -naphtoate de phényle XXVII, mais, nous pouvions nous heurter à une transposition de Friess, aboutissant à la cétone phénolique isomère XXVIII. En fait, dans des conditions expérimentales douces, aucune réaction n'a lieu. Si l'on élève la température ou prolonge le temps de contact, il ne se forme que des résines.

Enfin, nous pensions réaliser une cyclisation de Pschorr par diazotation, en présence de poudre de cuivre de l' α -naphtoate d'*o*-aminophényle XXIX, mais la réduction catalytique du naphtoate d'*o*-nitrophényle XXX a conduit non pas à l'amine attendue, mais à l'amide *o*-phénolique isomère XXXI.

Devant ces difficultés, et faute de temps à y consacrer, nous avons interrompu ces essais. Quoi qu'il en soit, d'après ce qui vient d'être dit, on peut tenir désormais pour assuré que dans la série des colorants de Pechmann aussi bien que dans celle de l'isooxindigo, l'isomère le plus coloré possède la constitution isooxindigoïde, le moins coloré dérivant de la naphtyrone. Ceci met le point final à une série de

recherches entreprises depuis plusieurs années et qui se trouvent ainsi recevoir leur conclusion définitive.



PARTIE EXPÉRIMENTALE.

I. — Orthochlorophénylnaphtylamide.

La préparation de l'orthochlorophénylnaphtylamide se fait par action du chlorure d' α -naphtoyl sur l'orthochloraniline au sein du tétrachlorure de carbone.

a) *Orthochloraniline*. — Elle se fait suivant la méthode proposée par King et Orton (14). L'amine redistillée sous vide passe à 114°-115° sous 11 mm et à 121°-122° sous 20 mm;

b) *Chlorure d' α -naphtoyl*. — Pour aboutir au chlorure d' α -naphtoyl, il est nécessaire de passer par les stades suivants :

Préparation de l' α -naphtonitrile (*) à partir de bromonaphtalène et de cyanure cuivreux par la méthode de Cook et Worms (15). Le rendement en nitrile passant à 184°-185° sous 37 mm s'élève à 83 0/0.

Saponification du nitrile naphtolique : elle se fait en portant à l'ébullition pendant 24 heures l' α -naphtonitrile avec de la potasse alcoolique à 10 0/0 prise en léger excès (de l'ordre de 25 0/0). L'hydrolyse donne un mélange d'amide et d'acide α -naphtolique. Après ce temps on reprend le produit de la réaction par 2 litres d'eau pour 40 g de produit initial, et on chasse l'alcool. L'amide insoluble est séparée (fusion brute : 203°) tandis que l'acide α -naphtolique est précipité par un excès d'acide chlorhydrique. On filtre à la trompe et lave à l'eau. Le rendement en acide s'élève à 55 0/0 (amide 40 0/0). On peut l'utiliser brut pour faire le chlorure d'acide. Après une recristallisation dans l'alcool, le point de fusion s'est élevé à 158°-159°.

Obtention du chlorure : dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux, on chauffe au moyen d'un bain d'huile maintenu à 130°-140° des quantités équimoléculaires d'acide α -naphtolique et de pentachlorure de phosphore jusqu'à fin de dégagement d'acide chlorhydrique (1 h. 1/2). Puis on distille sous vide le produit de la réaction en ne conservant que le cœur (ébullition sous 20 mm, 189° Rt, 73 0/0);

c) *Amide orthochlorophényl- α -naphtolique*. — On mélange les solutions froides de 1,28 g d'o-chloraniline dans 10 cm³ de tétrachlorure de carbone et 1,32 g de chlorure

(*) Communication particulière de P. Cagnant.

d' α -naphtoyle dans 10 cm³ du même solvant; l'excès de chlorure d' α -naphtoyle est de 30 0/0. Le chlorhydrate d'o-chloraniline précipite presque aussitôt.

Au bout de 2 heures, on chasse le tétrachlorure de carbone, porte le produit brut à l'ébullition avec de l'eau chlorhydrique afin de séparer le chlorhydrate d'o-chloraniline et lave au carbonate de sodium pour enlever l'excès d'acide α -naphtoïque. Le rendement en amide brute de point de fusion 148°-149° est presque quantitatif (97-98 0/0). On peut le recrystalliser dans le benzène à raison de 9 cm³ par g, et l'on obtient, avec un rendement de 81 0/0 en premier jet, un produit pur fondant à 150°-151°.

II. — Naphtoate de phényle (XXVII).

On introduit dans un ballon muni d'un tube à dégagement des quantités équimoléculaires de phénol et de chlorure d' α -naphtoyle, et on chauffe au moyen d'un bain d'huile maintenu à 140°-150°. La réaction, pour être complète, c'est-à-dire pour qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique, demande 2 heures. On refroidit. Le naphtoate de phényle ne tarde pas à cristalliser et le rendement en corps brut est quantitatif. On le recrystallise de la ligroïne 65°-85°, à raison de 10 cm³ par g. Le point de fusion du premier jet (rendement 60 0/0) atteint 93°-94°.

III. — Naphtoate d'orthonitrophényle (XXX).

Dans un ballon muni d'un tube à dégagement, on chauffe au moyen d'un bain d'huile des quantités équimoléculaires d'orthonitrophénol et de chlorure d' α -naphtoyle. L'acide chlorhydrique commence à se dégager à 110°. On maintient ensuite la température à 130° pendant 2 heures. Au bout de ce temps, on constate que le dégagement d'acide chlorhydrique a cessé. On refroidit et le naphtoate se prend en masse. Le rendement en produit brut est quantitatif.

On lavo alors l'ester avec de l'eau, puis avec une solution diluée de carbonate de sodium, pour éliminer l'orthonitrophénol et le chlorure d' α -naphtoyle qui n'auraient pas réagi. Les solutions de soude, même diluées, détruisant le naphtoate d'orthonitrophényle, les lavages avec ce réactif sont à éviter. On peut recrystalliser l'ester dans l'alcool dilué (2/3 alcool, 1/3 eau) à raison de 20 cm³ de solvant par g de produit. Le rendement est presque quantitatif et après deux recrystallisations le point de fusion s'est élevé à 99°-99°,5.

Le point de fusion du mélange naphtoate d'o-nitrophényle-acide α -naphtoïque ne présente pas de dépression. Enfin l'ester o-nitrophénylnaphtoïque est hydrolysé par l'action des alcalis et des acides.

IV. — Amide orthohydroxyphényl- α -naphtoïque (XXXI).

La préparation de l'amide orthohydroxyphényl- α -naphtoïque se fait par réduction du naphtoate d'orthonitrophényle.

En fait il se superpose à la réduction du groupe nitro en groupe amine, une transposition conduisant à l'amide isomère. L'ester o-nitrophényl- α -naphtoïque étant sensible aux agents alcalins et acides, la réduction a dû être conduite en milieu neutre. L'hydrogénation sous pression en présence de nickel Raney comme catalyseur, s'est révélée être le meilleur procédé.

Pour 2 g d'ester nitré, on introduit dans une microbombe à hydrogénation 300 mg de nickel Raney préparé suivant la méthode de Delépine et Horeau (16) et 5 cm³ d'acétate d'éthyle. Puis on adapte la pression d'hydrogène (90 kg) et on porte le mélange réactionnel à 70°. On agite. Après 1 heure on ne constate pratiquement plus de chute de pression.

Le produit brut de la réaction est claircé 8 ou 10 fois avec de l'alcool. On l'épuise ensuite dans un Kumagawa, avec 100 cm³ d'éther comme solvant. On sépare ainsi le nickel utilisé comme catalyseur. L'éther est concentré et on recueille 1,01 g d'un corps blanc (Rt, 56 0/0) fondant à 193°. On peut le recrystalliser dans l'acide acétique à raison de 12 cm³ par g; d'où on le recueille, en premier jet, avec un rendement de 81 0/0, fondant à 185°-186°.

Le corps obtenu existe sous deux formes; l'une stable (fusion 185°-186°), l'autre instable (fusion 193°). La réduction par l'hydrogène donne la forme instable et tous les essais de recrystallisation dans l'acide acétique, le toluène, l'éther, ou encore la dissolution dans la soude et la reprécipitation par l'acide chlorhydrique conduisent à la forme stable. Même l'amorçage de la cristallisation d'une solution saturée du corps brut par une parcelle de ce même corps donne la forme de point de fusion 186°.

Le corps obtenu est insoluble dans l'eau et dans la solution de carbonate de sodium. Il est soluble dans la soude normale d'où on peut le reprécipiter par un acide fort. En outre, il ne donne pas de chlorhydrate et possède les propriétés caractéristiques de la fonction phénol: coloration rouge au réactif de Millon et coloration bleue avec la dibromo-2.6-quinone-1.4-chlorimide-4.

Pour faire ces essais, on dissout très peu du corps dans une goutte de soude normale et on ajoute le réactif organique. En outre, dans le 2^e cas, on tamponne le milieu par de l'acide borique; il apparaît un précipité bleu très divisé.

Ces propriétés prouvent que le corps obtenu est l'amide *o*-hydroxyphényl- α -naphtolque et non le naphtoate d'orthoaminophényle.

Analyse:

Calculé pour $C_{17}H_{11}O_2N$: C 77,55 H 4,98
 Trouvé C 77,20 H 5,10

Amide orthoacétloxyphényl- α -naphtolque (XXXII).

On porte l'amide *o*-hydroxyphényl- α -naphtolque à douce ébullition pendant une heure avec un excès d'anhydride acétique. Puis on détruit l'anhydride à l'eau et fait recristalliser le corps obtenu dans l'acide acétique (point de fusion: 155°).

Analyse:

Calculé pour $C_{17}H_{11}O_2N$: C 74,74 H 4,95
 Trouvé C 74,9 H 5,12

(1) V. PECHMANN, *Ber. d. Chem. Gesells.*, 1882, 15, 881. — (2) Ch. DUFRAISSE et P. CUOVIN, *Bull. Soc. Chim.*, [5], 1934, 1, 771. — (3) P. CHOVIN, *C. R. Acad. Sc.*, 1937, 204, 360, 1073. — (4) KUGEL, *Ann. Chem.*, 1898, 299, 50. — (5) P. CHOVIN, *Ann. chim.* [11], 1938, 9, 447. — (6) BOGERT et RITTER, *Am. Chem. Soc.*, 1924, 46, 2871. — (7) Ch. DUFRAISSE et P. CHOVIN, *Bull. Soc. Chim.* [5], 1934, 1, 790. — (8) P. CHOVIN, *Ann. Chim.* [11], 1938, 9, 447. — (9) P. CHOVIN, *C. B. Ac. Sc.*, 1941, 212, 549. — (10) Ch. MARSCHALK, *Bull. Soc. Chim.* [5], 1942, 9, 826. — (11) P. CHOVIN, *Bull. Soc. Chim.* [5], 1944, 11, 91. — (12) P. CHOVIN et J. GUNTART, *Bull. Soc. chim.*, 1945, 12, 00. — (13) A. D. AINLEY et Robert ROBINSON, *J. Chem. Soc. (London)*, 1934, p. 1508. — (14) KING et ORTON, *J. Chem. Soc.*, 1911, 99, 1377. — (15) COOK et WORMS, *J. Chem. Soc.*, 1939, p. 268. — (16) DELÉPINE et HOREAU, *Bull. Soc. Chim.* [5], 1937, 4, 33.

(Laboratoire municipal de Paris.
 décembre 1943.)

N° 26. — Dispositif pour l'étude de réactions d'équilibre entre gaz et solides. Essais d'oxydation de l'oxyde de cuivre I, OCu , par la vapeur d'eau; par Louis DOMANGE (7.744).

L'appareil utilisé comprend un tube cylindrique de silice, chauffé électriquement et ayant son axe vertical. Ce tube fait partie d'un circuit dans lequel est intercalé un saturateur de vapeur maintenu à température constante. Dans un tel appareil les gaz montent dans le tube de silice. Ils circulent automatiquement, passant successivement sur des plateaux en chicane, garnis des substances solides et placés au centre du tube de silice, et dans le saturateur de vapeur.

L'équilibre est atteint rapidement. La mesure de la pression totale et celle de la température du saturateur permettent de déterminer les pressions partielles des constituants gazeux (au nombre de deux).

L'intérêt d'un tel appareil réside dans le fait que la circulation se fait seule, en particulier en l'absence du mercure. Il permet d'étudier des réactions dans lesquelles interviennent des substances telles que le chlore ou le brome.

Des expériences conduites dans cet appareil avec l'oxyde cuivreux et la vapeur d'eau montrent que, jusqu'à 950° C, l'action oxydante de la vapeur d'eau est pratiquement nulle. Il n'est donc pas possible de préparer OCu , en envoyant un mélange de vapeur d'eau et d'hydrogène sur l'oxyde OCu .

L'étude des équilibres du type :



dans lesquels V_1 et V_2 sont des corps gazeux, S_1 et S_2 des corps solides, peut être réalisée dans un appareil entièrement clos, à l'intérieur duquel les gaz circulent lentement sur les solides. De tels appareils ont déjà été réalisés; nous citerons l'un des plus classiques, celui de Chaudron, qui lui permet de préciser les conditions l'oxydation et de réduction des oxydes de fer. Dans cet appareil, les gaz sont entraînés par une chute à mercure. Cette chute, utilisable avec l'hydrogène et la vapeur d'eau, ou l'oxyde de carbone et l'anhydride carbonique, ne peut être employé pour les réactions dans lesquelles interviennent le chlore ou le brome. Désirant opérer en présence de telles substances, nous avons imaginé un dispositif très simple qui réalise automatiquement la circulation des gaz nécessaires à l'établissement rapide de l'équilibre.

Un tube cylindrique de silice, de 20 mm de diamètre, à axe vertical, est chauffé électriquement. Ce tube fait partie d'un circuit comprenant, outre les tubes de jonction, un saturateur de vapeur maintenu à température constante. La connaissance exacte de cette température donne celle de la pression partielle de la vapeur V_1 . La pression totale est mesurée par l'intermédiaire d'une capsule manométrique en verre. La différence des deux pressions donne la pression partielle de V_2 . Une

nacelle en silice, supportée par un tube de silice de petit diamètre à l'intérieur duquel est introduit le couple indicateur de la température, formée de plateaux en chicane, est placée dans l'axe du tube de silice de 20 mm au centre du dispositif chauffant.

Dans un tel appareil, les gaz montent, par effet de thermosiphon, dans le tube de silice. Ils circulent, passant successivement sur les plateaux en chicane garnis des solides S_1 et S_2 , et dans le saturateur de vapeur.

Des expériences montrent que l'équilibre est atteint assez rapidement. Nous avons, répétant les expériences de Chaudron, fait agir de la vapeur d'eau sur du fer réduit. En trois heures, la pression s'est stabilisée. Les résultats obtenus concordent avec ceux donnés par Chaudron.

Avant de mener à bien des expériences avec le brome, difficiles à réaliser dans les conditions actuelles, nous nous sommes attachés à préciser les conditions d'oxydation de l'oxyde de cuivre I, OCu , par la vapeur d'eau, suivant la réaction :



Étant donné la facilité d'oxydation de l'oxyde de cuivre I en milieu aqueux, il nous paraît intéressant de savoir si la vapeur d'eau, à des températures allant jusqu'à 1.000° C, est susceptible de l'oxyder. En d'autres termes, on peut se demander si la réduction de l'oxyde OCu se fait, à certaines températures, suivant une réaction d'équilibre.

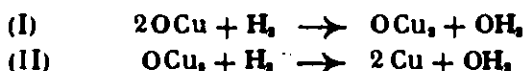
Nous avons éprouvé quelques difficultés à préparer de l'oxyde de cuivre I répondant à la formule théorique. Les procédés de réduction des sels de cuivre II par voie aqueuse ne nous ont conduit qu'à des produits impurs. Au contraire, l'action de l'oxyde ON sur du cuivre fraîchement réduit, en l'absence d'oxygène, au rouge sombre, conduit à de l'oxyde parfait (Sabatier et Senderens (1)). La combinaison se fait avec incandescence. Il est facile d'obtenir un courant de bioxyde d'azote ON régulier en faisant tomber de l'acide sulfurique à 30 0/0 dans une solution froide de nitrite de sodium à 15 0/0 (2). Le gaz produit est purifié par barbotage dans deux laveurs à potasse, puis séché dans un laveur à acide sulfurique suivi d'une colonne de ponce sulfurique.

Nous avons tout d'abord étudié, par un procédé dynamique, l'action de la vapeur d'eau à l'aide d'un appareil précédemment décrit, légèrement modifié (3). A la sortie du tube contenant l'oxyde est placé un tube taré chargé de ponce au perchlorate de magnésium. Il est suivi d'un tube à oxyde de cuivre chauffé dans lequel l'hydrogène susceptible de se former est transformé en eau, recueillie dans un deuxième tube desséchant taré identique au premier. Toutes les précautions sont naturellement prises pour éviter une rentrée de vapeur d'eau et d'oxygène atmosphériques. L'expérience montre que le deuxième tube taré n'augmente pas de poids lorsque l'oxyde est chauffé dans la vapeur d'eau à des températures allant jusqu'à 950° C. L'eau n'oxyde donc pas l'oxyde de cuivre I. Le contenu de la nacelle n'a d'ailleurs pas changé de nature.

Pour confirmer ces observations nous avons ensuite utilisé l'appareil à circulation décrit au début de ce mémoire. Le saturateur, garni d'eau, est maintenu vers 14° C. La nacelle est chargée d'oxyde OCu . On fait le vide avec une trompe à chute de mercure. On isole le circuit, puis on chauffe l'oxyde à la température choisie. Avant de mesurer les pressions on prend soin de dégazer complètement la poudre en faisant le vide plusieurs fois. La pression reste égale à la tension de vapeur de l'eau du saturateur pendant plusieurs heures pour des températures allant jusqu'à 950° C.

De toutes ces expériences il résulte que l'oxyde de cuivre OCu , est parfaitement stable à chaud dans la vapeur d'eau. Il est, à ce point de vue, aussi « noble » que le cuivre. Cette constatation permet de faire quelques remarques sur la réduction de l'oxyde OCu à l'état de cuivre métallique.

Cette réduction peut être envisagée comme la somme de deux réductions partielles :



Étant donné que ces réactions s'effectuent uniquement dans le sens des flèches on voit que l'action de l'hydrogène sur OCu conduit pratiquement au cuivre sans que l'on ait l'espoir d'observer OCu , comme produit intermédiaire.

D'autre part, puisque la réaction (1) n'est pas une réaction d'équilibre, il n'est pas possible, comme on le fait pour OFe à partir de O_2Fe , de préparer OCu , en envoyant un mélange convenable de vapeur d'eau et d'hydrogène sur de l'oxyde OCu .

(1) SABATIER et SENDERENS, *Ann. Chim. phys.* (7), 1896, 7, 355. — (2) WOURTSEL, *J. Chim. phys.*, 1913, 11, 220. — (3) DOMANGE, *Ann. Chimie*, (11), 1937, 7, 225.

N° 27. — Dosage néphélométrique de très petites quantités de cuivre; par L. BERTIAUX (21.7.44).

Le cuivre est précipité par une solution de salicylaldoxime. Le trouble produit par ce précipité est comparé avec celui obtenu avec des quantités de cuivre connues et traitées dans des conditions identiques.

Ce mode de dosage est plus précis que le dosage colorimétrique du cuivre en milieu ammoniacal et permet d'opérer sur des quantités plus importantes de cuivre qu'avec la méthode au ferrocyanure.

La précision lors du dosage de très petites quantités de cuivre est indispensable lorsqu'on applique celui-ci à des métaux ou alliages de grande pureté.

Jusqu'ici on utilisait à cet effet, soit la coloration bleue de la solution ammoniacale, soit la coloration rouge du ferrocyanure de cuivre.

Un des inconvénients de la colorimétrie ammoniacale est de donner des colorations bleues n'ayant pas toujours la même couleur pour des quantités identiques de cuivre. Un autre de ces inconvénients, c'est son peu de sensibilité pour de très petites quantités de cuivre. Il faut alors concentrer la solution et n'opérer que sur un très petit volume (quelques cm³ tout au plus).

La méthode au ferrocyanure est plus sensible pour les très petites quantités de cuivre, mais le ferrocyanure de cuivre a tendance à flocculer.

La méthode que nous avons mise au point permet le dosage du cuivre sur un volume de solution assez grand, même pour des quantités infimes de cuivre: il peut être utilisé pour des quantités de l'ordre de 0,0001 g à 0,0050 g en opérant sur un volume de 900 cm³ environ.

Cette méthode est basée sur une réaction connue; la solution de salicylaldoxime précipite les sels de cuivre.

Le précipité obtenu est très ténu et n'a pas tendance à flocculer si bien qu'on a largement le temps de préparer les solutions types qui permettent de fixer la teneur en cuivre. Le cuivre se trouve presque toujours en solution nitrique car il est généralement séparé par électrolyse puis redissous dans l'acide nitrique.

La précipitation se fait en milieu acétique ce qui oblige à neutraliser la solution nitrique par l'ammoniaque et à réacidifier par l'acide acétique.

Principe de la méthode. — La solution du cuivre est neutralisée par l'ammoniaque puis rendue acide avec l'acide acétique; après addition de solution de salicylaldoxime, elle est étendue puis comparée avec des quantités de cuivre connues et traitées dans les mêmes conditions.

Réactifs utilisés.

1° Ammoniaque $d = 0,925$.

2° Solution de salicylaldoxime.

Dissoudre à froid 10 g de salicylaldoxime dans 50 cm³ d'alcool à 95°. Étendre à 900 cm³ environ en utilisant de l'eau chaude (80° C). Agiter jusqu'à dissolution complète, faire refroidir, compléter à 1 litre environ et mélanger.

3° Acide acétique cristallisable.

4° Acide nitrique $d = 1,33$.

5° Solution acétique de cuivre 1 cm³ = 0,0001 g Cu.

Dissoudre 0,1 g de cuivre pur dans un petit becher (50 cm³ environ) par 5 cm³ d'acide nitrique; neutraliser par l'ammoniaque (1°), puis acidifier par l'acide acétique (3°), étendre à 1 litre dans une fiole jaugée.

Mode opératoire.

La solution nitrique contenant le cuivre est alcalinisée légèrement par l'ammoniaque puis acidifiée par l'acide acétique. Ajouter 10 cm³ d'acide acétique en excès, puis 10 cm³ de solution de salicylaldoxime (2°); agiter.

Introduire la solution dans un flacon de forme carrée de 1 litre marqué à 900 cm³ d'un trait repère; rincer à l'eau et ajouter de l'eau jusqu'au repère du flacon. Agiter et comparer avec 2 types contenant des quantités de cuivre connues et traitées dans les mêmes conditions (*).

(*) La comparaison est facilitée si l'on possède un colorimètre à double cellule; il suffit de dresser au préalable un tableau des teneurs en cuivre en opérant sur des quantités connues de cuivre traitées dans les mêmes conditions.

On peut apprécier par cette méthode depuis 0,1 mg jusqu'à 5 mg de cuivre. L'eau ordinaire peut être utilisée pour ces dosages à condition qu'elle soit exempte de cuivre.

N° 28. — Chlorométhylation des diols *;
par MM. J. LICHTENBERGER et L. MARTIN, (11.2.44).

La préparation des éthers chlorométhyliques par action de l'acide chlorhydrique sur un mélange d'alcool et de formaldéhyde a été réalisée pour la première fois en 1893 par L. HENRY (*Bull. Ac. Roy. Belg.*, 3, 25, 439, 440). Cette réaction a été reprise depuis par bien des auteurs. Les meilleurs résultats ont été obtenus par l'emploi de formaldéhyde sous forme de trioxyméthylène. De nombreux mono-alcools ont ainsi été engagés et ont conduit à l'éther chlorométhyllique correspondant.

Par contre, on ne trouve dans la littérature que très peu d'indications concernant la chlorométhylation des diols.

En 1925, les Américains W. FARREN, H. R. FIFE, F. E. CORK (*J. Am. Chem. Soc.*, 47, 2421) signalent n'avoir obtenu aucun résultat satisfaisant avec le glycol ordinaire.

En 1928, SABETAY et G. SANDULESCO (*Bull.* 1928, 4, 904), au cours d'un travail sur la cyclisation des di-éthers chlorométhyliques hydro-aromatiques, disent avoir préparé le di-éther chlorométhyllique du glycol, mais ils ne donnent qu'un point d'ébullition approximatif (95° sous 13 mm), sans aucune autre indication.

En 1933, F. WALKER (*Plast. Products*, 1933, 9, 187, 188), étudiant les dérivés de la forme $R.CO.OH$, obtenus par action du di-éther chlorométhyllique du glycol sur un acétate métallique, prépare le di-acétate de dioxyméthyléthylène, mais il ne donne aucune précision sur le di-éther intermédiaire.

En 1929, BLANCHARD (*Bull.* 4, 39, 1120), prépare l'éther chlorométhyllique du chloro-3 propane-diol-1-2, mais lui non plus ne donne aucune constante caractéristique de ce composé.

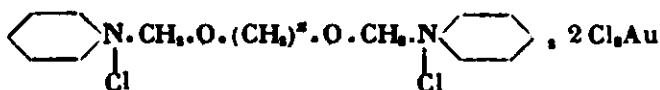
En 1943, HARMS (*Beih. Z. Ver. D. Chem.*, 1943, 47, 70), signale l'utilisation comme agent antigonflant de la cellulose, des sels de pyridinium des di-éthers chlorométhyliques des diols et en particulier du hexane-diol-1-6, sans donner aucun détail sur leur obtention ou leurs caractéristiques.

Dans le but d'étudier les propriétés de ces composés, en particulier leurs possibilités d'utilisation pour l'obtention de diacétals, diesters, dicétones, dinitriles, diamines, etc., nous avons préparé les dérivés chlorométhylés des diols suivants, de la forme générale :



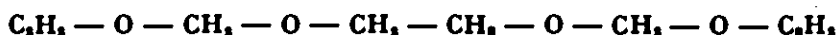
Glycol ordinaire	avec un rendement de	66	0/0
Diéthylène-glycol	—	40	0/0
Butane-diol-2-3	—	34	0/0
Diméthyl-2.2 propane-diol-1-3	—	36	0/0
Hexane-diol-1-6	—	66	0/0
β -butylène glycol (butane-diol-1-3)	—	8,6	0/0

Nous donnons ci-après les constantes physiques de ces composés, ainsi que les résultats analytiques qui viennent à l'appui de leur constitution. Nous avons, pour chacun d'eux, préparé le chloro-aurate correspondant au di-sel de pyridinium quaternaire, de la forme :



Le mode d'obtention de di-éther consiste à diriger un courant d'acide chlorhydrique desséché dans un mélange de diol et de trioxyméthylène. L'emploi d'un tiers-solvant n'est pas utile, même dans le cas d'un diol solide tel que le butanediol-1-6 ou le diméthyl-2-2 propane-diol-1-3. Après saturation, la masse réactionnelle se sépare en deux couches. La couche aqueuse est décantée. La couche huileuse est séchée sur chlorure de calcium, puis distillée.

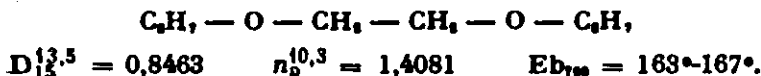
Nous étudions actuellement l'action de ces dérivés sur les alcools en présence de pyridine. Ainsi avec le di-éther chlorométhyllique du glycol et l'alcool éthylique, nous avons préparé le diacétal :



$$D_4^{20} = 0,9750 \quad n_D^{20} = 1,409 \quad Eb_{10} = 83^{\circ}-85^{\circ}$$

Ce même dérivé agissant sur le magnésien du bromure d'éthyle donne l'éther dipropylique du glycol :

(*) Plî cacheté n° 890 du 11 février 1944, ouvert à la séance du 12 mai 1944.



Ces essais sont poursuivis.

Dérivés chlorométhylés des diols.

Dérivé du glycol.

Théorie

$$\text{Eb}_{760} = 99^{\circ}\text{--}100^{\circ} \quad D_{15}^{14} = 1,2879 \quad n_D^{15} = 1,4657$$

Réfraction moléculaire : 34,2.....	33,67
Poids moléculaire : 158.....	159
Chloro-aurate (*) mal cristallisé P. F. vers 100°.	
Dosages : Cl : 43,4.....	44,6
CH ₂ O : 36,5.....	37,7
Au (du chloro-aurate) : 42,1.....	42,6

Dérivé du diéthylène-glycol.

$$\text{Eb}_{760} = 145^{\circ} \quad D_{15}^{13,5} = 1,2593 \quad n_D^{13,3} = 1,4718$$

Réfraction moléculaire : 45,2.....	44,55
Poids moléculaire : 206,6.....	203
Chloro-aurate mal cristallisé P. F. vers 140°.	
Dosages : Cl 33,6.....	34,9
CH ₂ O 29,4.....	29,5
Au (du chloro-aurate) : 40,6.....	40,7

Dérivé du butane diol-2-3.

$$\text{Eb}_{760} = 97^{\circ} \quad D_{15}^{12} = 1,1911 \quad n_D^{11} = 1,4607$$

Réfraction moléculaire : 43,00.....	42,9
Poids moléculaire : 182.....	187
Chloro-aurate très bien cristallisé : P. F. vers 120°.	
Dosages : Cl : 37,8.....	37,9
CH ₂ O : 30,3.....	32
Au (du chloro-aurate) : 0,22.....	41,4

Dérivé du diméthyl-2-2 propane diol-1-3.

$$\text{Eb}_{760} = 99^{\circ} \quad D_{15}^{14,2} = 1,1527 \quad n_D^{11} = 1,4602$$

Réfraction moléculaire : 47,7.....	47,52
Poids moléculaire : 188.....	201
Chloro-aurate bien cristallisé : P. F. vers 140°.	
Dosages : Cl : 34,8.....	35,3
CH ₂ O : 26,7.....	29,7
Au (du chloro-aurate) : 39,8.....	40,8

Dérivé du hexane-diol-1-6.

$$\text{Eb}_{760} = 143^{\circ}\text{--}144^{\circ} \quad D_{15}^{14} = 1,1259 \quad n_D^{11} = 1,4678$$

Réfraction moléculaire : 52,6.....	52,14
Poids moléculaire : 225.....	215
Chloro-aurate mal cristallisé : P. F. vers 100°.	
Dosages : Cl : 32,6.....	33,02
CH ₂ O : 27,6.....	27,9
Au (du chloro-aurate) : 38,85.....	40,24

Dérivé du β-butylène glycol.

$$\text{Eb}_{760} = 107^{\circ}\text{--}110^{\circ} \quad D_{15}^{14} = 1,2015 \quad n_D^{11} = 1,46051$$

Réfraction moléculaire : 42,6.....	42,9
Chloro-aurate mal cristallisé.	
Dosages : Cl : 37.....	88
CH ₂ O : 31,54.....	32
Au (du chloro-aurate) : 41,15.....	41,4

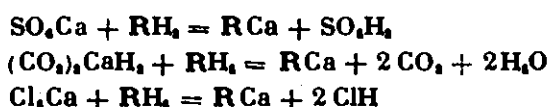
(*) Il s'agit bien entendu du chloro-aurate du di-sel de pyridinium quaternaire correspondant au diol en question.

N° 29. — Phénomènes de permutation et d'adsorption simultanées présentés par l'acide humique libre ou associé à un support minéral; par M^{me} André BOUTSERIN-GALLAND ‡ (5.7.44).

On étudie les phénomènes de permutation qui se produisent entre les acides humiques et les sels de calcium en solution aqueuse. Incidemment, on donne un mode de préparation d'acide humique, pratiquement exempt de cendres, à partir de lignites.

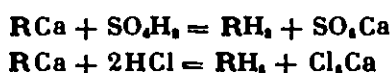
La permutation donnée par les lignites de diverses espèces, soit à l'état brut, soit exempts de leur acide humique avec ou sans traitement sulfurique, permet de conclure que la permutation est toujours accompagnée d'adsorption saline.

Une permutite organique à hydrogène ou à cations est un acide complexe, insoluble dans l'eau, qui, mis au contact d'une solution renfermant des acides ou des sels métalliques capte les cations de ceux-ci et en libère les anions. Son action s'explique par l'insolubilité des sels de cette permutite, que nous pouvons représenter par le symbole RM_n , R étant le radical complexe. Ainsi une eau naturelle contenant des sulfates, des carbonates et des chlorures de calcium ou de magnésium donnera avec la permutite HH_n les types de réactions suivants :



mettant en liberté, dans l'eau, les acides ou anhydrides CO_2 , SO_4H_n , ClH .

La permutite peut être régénérée par un lavage acide (ClH ou SO_4H_n). On a alors les réactions inverses des précédentes.



Les chlorures étant en général beaucoup plus solubles que les sulfates (voir tableau ci-dessous) le lavage à l'acide chlorhydrique est bien meilleur; les chlorures sont entraînés plus rapidement par l'eau, laissant la permutite acide régénérée.

TABLEAU DE SOLUBILITÉ.

(poids en g du sel anhydre que l'on peut dissoudre à la température ordinaire dans 100 cm³ d'eau)

	K	Na	Mg	Ba	Sr	Ca	Zn	Mn	Ni
Cl	32	35	55	35	50	70	200	50	40
SO ₄ ...	10	15	30	0,0002	0,01	0,2	50	60	30

	Co	Al	Cr	Fe''	Fe'''	Cu	Cd	Pb	Ag	Hg	Hg''
Cl	30	70	55	60	90	50	130	1	0,00015	0,00004	7
SO ₄ ...	30	35	40	25	30	20	40	0,004	0,8	0,06	décomp.

Dès 1922, les propriétés permutantes du charbon étaient connues, mais elles étaient attribuées aux impuretés (1). Or, nous avons obtenu des corps à très faible teneur en cendres, par exemple un acide humique à 0,4 0/0 de cendres qui possède un pouvoir permutant bien supérieur à celui du lignite d'Hostens, dont la teneur en cendres est de l'ordre de 14 à 14,2 0/0.

Classons les différents lignites étudiés suivant leur teneur en cendres et voyons quelle est la quantité de calcium qui a disparu (calcium adsorbé + calcium permuté) lorsqu'on a mis en contact pendant 8 jours 1 g de produit granulé (tamis 16-20) et 100 cm³ de solution de chlorure de calcium (39,7 mg).

Produits	Cendres	Ions Ca disparus pour 100 cm ³ Cl ₂ Ca, Aq
Valdonne traité par SO ₄ H ₂	0,05	13,2 mgr
Acide humique traité par SO ₄ H ₂	0,40	6,9
Acide humique décendré	0,40	7
Valdonne traité par SO ₄ H ₂	2,6	7
Valdonne sans acide humique	3,7	4,8
Valdonne brut	5,2-5,8	-0,8 Ici il y a passage d'ions Ca dans la solution.
Hostens	14-14,2	1,5

Il semblerait, d'après ces résultats (le cas du lignite de Valdonne excepté), qu'il y ait plutôt diminution du pouvoir permutant au fur et à mesure qu'il y a augmentation de la teneur en cendres donc en impuretés.

En 1927, Franz Fischer et Walter Fuchs affirmaient qu'une grande partie des cendres du lignite était liée chimiquement à celui-ci, sous forme de sel de calcium d'un acide humique ayant des propriétés d'échangeur de bases. Par lavage du lignite de Cassel, contenant 10,0 0/0 de cendres, au moyen d'acide ClH 2 n, cette teneur tomba à 1,5 0/0 : en particulier l'oxyde CaO passa de 5,8 0/0 à 0 0/0.

Nous avons obtenu le même résultat sur du lignite d'Hostens (Landes) très cendreux, dont nous avons fait passer la teneur en cendres de 14,15 à 4,9 0/0 par plusieurs lavages à l'acide ClH à 1 0/0.

C'est même sur ce principe que nous nous sommes appuyés pour laver nos acides humiques et les obtenir à peu près exempts de cendres. Un lavage à l'acide ClH à 1 0/0 retira la totalité du fer et du calcium que contenaient les acides humiques sortant de la centrifugeuse. Nous obtenons ainsi couramment des acides humiques à 0,4 0/0 de cendres, pourcentage dont nous nous sommes contentés. En faisant le lavage de l'acide humique bien pulvérisé à la température du bain-marie, on peut même descendre à 0,1 0/0.

Nous nous sommes proposés de comparer les pouvoirs d'échange :

- 1° Du lignite brut;
- 2° Du lignite privé d'acides humiques;
- 3° De l'acide humique;
- 4° De ces différents corps traités par l'acide sulfurique concentré (65° Baumé).

1. — Corps non traités par l'acide sulfurique concentré.

1° *Cas du lignite brut.* — Nous avons utilisé deux lignites très différents : le lignite d'Hostens (Landes) et le lignite de Valdonne (Bouches-du-Rhône).

a) *Lignite d'Hostens.* — C'est un lignite jeune contenant encore du bois fossile. Sa couleur est presque noire lorsqu'il nous parvient en vase hermétiquement clos : il contient alors 60 à 65 0/0 d'eau. Séché à l'air libre, sa teneur en eau diminue assez rapidement et tombe à 14,5 0/0 ; le lignite prend alors une teinte brun clair et devient plus facilement pulvérisable ; mais il n'est pas granulable. Pour pouvoir faire des études comparatives, il a donc fallu l'agglomérer.

b) *Lignite de Valdonne.* — C'est au contraire un lignite évolué ; il est brillant, à cassure conchoïdale. Sa teneur en eau est faible : 10,5 0/0. Il se granule facilement.

L'Hostens aggloméré et le Valdonne brut ont été concassés dans un mortier, puis tamisés ; nous avons retenu ce qui restait entre les tamis 16 et 20 (16 et 20 mailles au pouce).

Nous avons cherché la densité apparente de ces lignites granulés. Elle est de 0,72 pour le Valdonne et 0,47 pour l'Hostens. Un gr de chacun de ces lignites a été mis en présence de 100 cm³ d'une solution de Cl_2Ca environ à N/50 (100 cm³ contenait exactement 39,7 mg de Ca). Nous avons maintenu le contact pendant 8 jours, en agitant de temps en temps. Après filtration, nous avons dosé le calcium restant en solution par la méthode au permanganate sur une prise d'essai de 50 cm³ et nous avons rapporté à la quantité de solution mise en présence, c'est-à-dire 100 cm³.

Les caractéristiques des deux lignites ainsi que le calcium qui a disparu dans les 100 cm³ de solution sont condensés dans le tableau suivant :

	Teneur en cendres 0/0	Teneur en eau 0/0	Teneur en acides humiques 0/0	mgr de Ca dans 100 cm ³ de solution	mgr de Ca disparu dans 100 cm ³ de solution
Hostens.....	14 à 14,2	14,5	74 à 75	38,2	1,5
Valdonne....	5,2 à 5,8	10,5	5,6	40,5	-0,8

Remarquons que dans le cas du lignite de Valdonne, il y a augmentation de la teneur en calcium de la solution.

Ceci a attiré notre attention.

Si nous agitions du lignite avec de l'eau distillée, à aucun moment il n'y a apparition de calcium dans la solution.

Si nous agitions du lignite avec une solution de chlorure de sodium, au bout de 5 minutes, il y a apparition de calcium dans la solution et diminution d'une quantité équivalent de sodium ; la teneur en chlore n'a pas varié.

Dans ce cas, il y a bien permutation suivant la réaction :



Nous avons fait une autre expérience :

Nous avons mis 50 g de lignite de Valdonne (16 <—> 20) au contact avec 1 litre

de solution de Cl_2Ca (687,7 mg Ca). Nous avons agité constamment sur un appareil à secousse.

A certains intervalles de temps, nous avons fait des prises d'essais de 10 cm³ (ce qui entraînait une faible erreur 1/100 sur le reste de la solution) et y avons dosé le calcium par la méthode au permanganate.

Les résultats sont exprimés en mg de calcium par litre dans le tableau suivant.

Temps	Ca par litre de solution	mgr Ca mis en solution pour 50 g	mgr Ca mis en solution pour 1 g
	mgr	mgr	mgr
0	687,7		
5 m	751,9		
15 m	825,7	64,2	1,3
30 m	855,5	148	3
45 m	793,9	167,8	3,4
60 m	741,6	106,2	2,1
1 h 15	719,2	53,9	1,1
1 h 30	519,3	31,5	0,6
		-168,4	-3,4

La quantité de calcium émise pour 1 g de Valdonne est de 8,4 mg au maximum.

Dans notre expérience portant sur un g de lignite et 100 cm³ de solution de Cl_2Ca (environ n/50) la quantité de calcium émise en surplus était :

$$40,5 - 39,3 = 1,2 \text{ g}$$

Ce résultat ne concorde pas très bien avec ce que nous venons de trouver précédemment car, au bout de 8 jours, l'équilibre doit être atteint, et il devrait y avoir au moins 3,4 mg disparus de la solution: Le phénomène est donc plus complexe que l'on pourrait se l'imaginer au début.

Il semble y avoir à la fois :

1° Rejet de calcium par le lignite;

2° Permutation de calcium de la solution avec l'hydrogène des acides humiques libres et des métaux tels que le fer, dont les humates constituent une partie de la matière;

3° Adsorption de Cl_2Ca : la teneur en chlore du liquide variant, le calcium est en effet adsorbé sous forme de chlorure.

2° *Cas du lignite privé d'acides humiques.* — Nous voulions préparer du lignite granulé privé d'acides humiques.

Nous sommes donc partis du Valdonne à faible teneur en acide humique. Nous l'avons mis au contact d'une lessive de soude à 3 0/0 qui, à la température du bain-marie, brunit car elle peptise des acides humiques; deux fois par jour, nous changions la soude afin d'accélérer leur mise en solution. Nous avons agi de cette façon pendant 15 jours sans obtenir une lessive de soude claire. Nous avons remarqué que le lignite préalablement tamisé entre 16 et 20 contenait beaucoup de poussière. C'est alors que nous avons eu l'idée d'examiner au microscope des grains que nous pensions Intacts; ils présentaient des fissures très nettes. Sous l'action de la soude les grains se fendillaient peu à peu, mettant de nouvelles surfaces qui, au contact de la soude, libéraient ainsi de nouvelles quantités d'acide humique en solution. Nous en sommes arrivés à obtenir du lignite privé d'acide humique qu'au bout d'un temps excessivement long (environ deux mois), temps au bout duquel notre lignite était devenu pulvérulent.

Afin de pouvoir comparer le pouvoir d'échange avec le Valdonne granulé (16-20), nous nous sommes arrêtés en cours de route, pensant qu'au moment de la filtration les surfaces des granules restants étaient privées d'acide humique. Nous avons lavé à l'eau distillée jusqu'à ce que celle-ci ne se colore plus en brun, puis par l'acide chlorhydrique à 5 0/0 et encore par l'eau distillée jusqu'à neutralité à l'hélianthine. Le produit retamisé est alors prêt à être utilisé comme échangeur: sa densité apparente est 0,52.

Un gr extrait 4,8 mg de calcium dans 100 cm³ de solution de Cl_2Ca en 8 jours.

3° *Cas de l'acide humique.* — *Préparation.* — Voulant en obtenir une assez grande quantité, nous avons préparé l'acide humique suivant la méthode donnant le meilleur rendement; c'est-à-dire à partir du lignite d'Hostens, séché à l'air et pulvérisé, qu'on soumet à l'action de la soude à 3 0/0 en opérant dans une bombe rotative sous 1,5 atmosphère d'azote à la température de 70°. Nous avons obtenu une bouillie très épaisse difficilement centrifugeable. A 85°, le liquide final était encore assez épais.

Vers 110°, le liquide était plus fluide et facilement centrifugeable. Vers 110°, nous avons obtenu environ 2/5 de moins d'humine qu'à 70°; autrement dit, à 110°, une plus grande partie d'acide humique est rendue soluble.

Le liquide sorti de la bombe est centrifugé à 20.000 tours/minute. Les acides humiques sont précipités par l'acide chlorhydrique. A ce propos, remarquons

qu'il est très difficile, voire même impossible, de précipiter les acides humiques par l'acide chlorhydrique même concentré, dans le liquide sortant directement de la centrifugeuse. Il faut le diluer au moins de 10 fois son volume d'eau pour obtenir une rapide et complète précipitation.

Ces acides humiques bruts obtenus sont séchés à 60°, lavés par l'acide chlorhydrique à 1 0/0, puis redissous à froid dans la soude à 3 0/0 (ce qui est très rapide), enfin recentrifugés. Le plus souvent nous obtenons ainsi un acide humique de teneur en cendres inférieure à 1 0/0. Sinon, nous relavons une ou deux fois par l'acide chlorhydrique à 1 0/0 et par l'eau distillée jusqu'à neutralité à l'hélianthine et nous obtenons ainsi un acide humique propre à 0,4 0/0 de cendres.

A propos du lavage de l'acide humique, remarquons qu'il est impossible de le laver au sortir de la centrifugeuse : il se présente en effet sous une forme de gelée épaisse. En le faisant sécher au-dessus de 50°, à l'air libre, la gelée laisse échapper de l'eau contenant beaucoup de chlorure de sodium; puis l'acide humique se dessèche en se craquelant, si bien qu'il est très difficile de le granuler, car une faible pression le fait tomber en poussière. Lorsqu'on examine au microscope les quelques grains d'acide que l'on arrive à séparer au tamis, on remarque leur aspect brillant; la surface est lisse et, par endroits, des fissures apparaissent. Nous avons cherché la quantité de calcium permuté par eux d'après la quantité d'acide chlorhydrique mis en liberté, sur du lignite granulé (16-20) et sur du lignite pulvérulent. Dans le premier cas, nous avons obtenu 5,8 mg et dans le deuxième cas 5,7 mg; il n'y a donc pas grande différence de pouvoir permutant.

Remarque. — Nous avons essayé de précipiter les acides humiques par l'acide sulfurique dilué, de la solution d'humate de sodium provenant de la redissolution d'acide humique lavé par ClH à 5 0/0 de la soude à 3 0/0.

Mais, à notre grand étonnement, il est impossible de sécher les acides humiques. Au bout de 4 mois, dans une étuve à 70°, il y a un suintement non évaporable.

Nous pensions chercher s'il n'y aurait pas un moyen de séchage maintenant l'acide humique sous une forme plus compacte.

Nous avons, sans succès, essayé d'agglomérer sous différentes pressions. L'opération est longue; les masses d'acide humique se rétractent peu à peu. Nous pensons également étudier un séchage à la température ordinaire sous vide et un séchage à température ordinaire dans un courant d'azote.

Si nous obtenons chaque fois un acide pulvérulent; nous pensons modifier l'appareil de Macabet fonctionnant par percolation en mettant l'acide humique pulvérulent constamment en agitation entre deux plaques filtrantes.

Pouvoir de permutation de l'acide humique.

Un g d'acide humique granulé retient 7 mg de calcium de 100 cm³ de Cl₂Ca à 4,50, mais uniquement au contact de la solution de Cl₂Ca quelques grains se brisent et deviennent pulvérulents, troublant la limpidité de la solution, mais la solution est facilement filtrable. Vu l'importance du produit on a cherché à améliorer le rendement.

II. — Produits traités par l'acide sulfurique concentré.

De nombreux brevets ont été pris, ayant trait à l'augmentation du pouvoir permutant des produits lorsqu'ils ont été traités à chaud par l'acide sulfurique concentré. Les méthodes indiquées varient suivant les auteurs; on peut distinguer le traitement à froid (15°-25°) et le traitement à chaud (70°-100°). Les produits granulés préalablement ont été traités par une quantité suffisante d'acide concentré pour obtenir un liquide assez épais; on laisse 2 heures et demie à la température du bain-marie dans un flacon muni d'un réfrigérant et d'un agitateur mécanique.

On arrête la réaction en versant doucement et avec précaution de l'eau distillée, le ballon ayant été au préalable relié à une grande colonne à dessécher remplie de sable humide destiné à arrêter les vapeurs épaisses qui se dégagent.

L'eau distillée fait monter la température à 110° pendant un temps d'environ 10 à 15 minutes.

Une fois refroidi, le contenu du ballon est lavé à l'eau distillée jusqu'à neutralité du filtrat à l'hélianthine.

Le produit est ensuite séché à l'étuve à 120° puis retamisé, car le traitement acide a fait éclater une partie des grains surtout ceux d'acide humique.

C'est ainsi que nous avons obtenu :

	Cendres	Densité	mgr de calcium retiré de 100 mc ³ Cl ₂ Ca N/50
Du lignite Valdonne traité .	2,61	0,61	7,0
De l'acide humique	0,4	0,46	6,9
Du Valdonne privé d'acide humique	0,05		13,2

Tous les corps traités par l'acide sulfurique et mis dans de l'eau distillée émettent une quantité de bulles d'air. Ces corps sont donc excessivement poreux. Nous les avons examinés au microscope. Dans les trois corps nous distinguons des pores; mais l'échantillon d'acide traité par SO_4H_2 est typique, la surface d'un grain est couverte de vacuoles.

Récapitulons tous les résultats obtenus.

	Cendres]	Densité	Ca équivalent à HCl libéré	Ca total retiré de la solution Cl, Ca 4/50
Valdonne	5,2-5,8	0,72	0,2	-0,8
Hostens aggloméré	14-14,2	0,47	0,2	1,5
Acide humique	0,4	0,69	5,8	7,0
Valdonne sans acide humique.....	3,7	0,55	0,1	4,8
Valdonne traité par SO_4H_2	2,6	0,61	6,9	7,0
Acide humique traité par SO_4H_2	0,4	0,46	7,4	6,9
Valdonne sans son acide humique traité par SO_4H_2	0,05	0,52	11,6	18,2

Nous remarquons que le traitement par l'acide sulfurique concentré a très nettement fait diminuer la densité apparente. L'acide creuserait donc les grains sur lesquels il agit; c'est ce que confirme l'examen au microscope.

On pourrait ainsi expliquer en partie l'augmentation du pouvoir permutant réel qui passe pour le Valdonne de 0,2 à 6,9.

Pour l'acide humique de 5,8 à 7,4.

Pour le Valdonne sans son acide humique de 0,1 à 11,6.

Remarquons encore qu'en général la quantité de calcium retirée de la solution est supérieure à celle qui correspondrait à l'acide chlorhydrique libéré; ceci prouve qu'il n'y a pas seulement du calcium permuté, mais aussi du calcium adsorbé.

L'écart est égal à :

1,3 mg pour Hostens.

1,2 mg pour l'acide humique.

3,7 mg pour Valdonne sans son acide humique.

0,1 mg pour Valdonne traité par SO_4H_2 .

1,6 mg pour Valdonne sans son acide humique et traité par SO_4H_2 .

D'autre part, on remarquera que l'acide humique brut a un aussi grand pouvoir de permutation que le Valdonne ou l'acide humique traité par l'acide sulfurique.

L'acide humique brut a un bon pouvoir d'échange, soit 5,8 mg de permutation réel et 1,2 mg d'adsorption.

Dans une étude ultérieure, je préciserai le pouvoir d'échange de l'acide humique, le cycle de permutation et de régénération avec Cl, Ca, puis avec différents chlorures, distinguant à la fois le métal vraiment permuté et le sel adsorbé.

NOTE. — La réalisation du programme que s'était proposé M^{me} André BOUTSERIN-GALLAND a été interrompue par sa mort, survenue lors du bombardement de Noisy-le-Sec.

(Sorbonne. Laboratoire de Chimie générale.)

N° 30. — Sur l'autoxydation des carbures éthyléniques; par M. Ch. PAQUOT (7.7.44).

Les phénomènes d'autoxydation, c'est-à-dire d'oxydation par l'oxygène moléculaire (ou par l'air) ont une grande importance en chimie, aussi bien du point de vue théorique que du point de vue industriel; de même la formation spontanée de peroxydes organiques joue un rôle non négligeable. Il est donc intéressant de préciser nos connaissances sur ces deux phénomènes intimement liés et de coordonner les diverses théories qui s'y rattachent.

Parmi tous les corps autoxydables, les carbures monoéthyléniques sont les plus simples; c'est donc par leur étude qu'il convient de commencer. Nous allons voir successivement un résumé (1) des études portant sur les déterminations des produits obtenus dans l'autoxydation des carbures monoéthyléniques, puis un exposé du mécanisme de l'autoxydation permettant d'expliquer la formation de ces produits.

I. — Autoxydation des carbures monoéthyléniques.

Dans l'étude de l'autoxydation des carbures éthyléniques, il est assez rare de trouver des travaux donnant des résultats quantitatifs. La raison en est que le nombre des composés formés est souvent assez élevé, qu'il est difficile de les isoler à l'état pur, et que, d'autre part, les rendements sont en général très faibles. Les auteurs se bornent donc, dans la plupart des cas, à caractériser les composés formés.

Pour obtenir des résultats appréciables, j'ai été amené (1) à employer un catalyseur l'autoxydation : une phthalocyanine métallique, et plus particulièrement celle de nickel. Nous reviendrons ultérieurement sur ces études.

Les carbures éthyléniques aliphatiques ont été très rarement étudiés quant à leur autoxydation : Lucas, Prater et Morris (2) ont fait passer un mélange de *butène-2* et d'oxygène dans un tube chauffé entre 375 et 490° et ont obtenu de l'aldéhyde acétique et du butadiène, mélangé en proportions moindres avec du glyoxal, un oxyde d'éthylène et un peu de peroxyde. Opérant différemment Hock et Neuwirth (3) ont autoxydé de l'*hexène-1* en présence d'un éclairage U. V.; après 200 heures ils ont pu ainsi isoler 1 0/0 du peroxyde (Hock et ses collaborateurs ont mis au point cette technique d'obtention des peroxydes) et celui-ci leur a donné de l'hexène 1 et 3 par réduction par le bisulfite.

Les carbures cyclohexéniques sont nettement plus oxydables que les précédents, aussi ont-ils été mieux étudiés. Parmi ceux-ci, le premier terme est le *cyclohexène*. Stephens (4) a obtenu le peroxyde correspondant avec un rendement inférieur à 1 0/0 après 4 mois d'autoxydation par l'oxygène à la température ambiante. Grâce à leur technique Hock et Ganicke (5) ont pu préparer des quantités plus importantes de peroxyde de cyclohexène, et celui-ci donne naissance, en se décomposant, à du cyclohexénol. J'ai, en outre, montré qu'il y a aussi formation de cyclohexénone (6) dans l'autoxydation du cyclohexène sans catalyseur. En catalysant l'autoxydation par l'osmium colloïdal (7) on obtient du cyclohexénol, de l'aldéhyde Δ , cyclopenténylformique et de l'acide adipique.

Les résultats obtenus par R. Dupont (8) dans l'autoxydation des méthylcyclohexènes sont analogues.

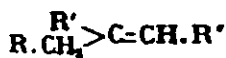
Les carbures terpéniques ont aussi fait l'objet de travaux. Parmi ceux-ci, je ne retiendrai que ceux ayant trait au pinène et au limonène. Les premiers travaux d'autoxydation de carbures ont été faits par Engler (9) en 1898 sur l' α -pinène, et il a réussi à mettre en évidence l'existence d'un peroxyde. Mais il faut attendre 1913 pour que, grâce à Blumann et Zeitschell (10) on isole des produits d'autoxydation du pinène, du verbénol et de la verbénone. Ces mêmes auteurs (11) ont montré que le *limonène* donne dans des conditions analogues du carvéol et de la carvone. R. Dupont a en outre mis en évidence la formation du limonène diol *trans*.

Par ce résumé rapide, nous voyons que l'étude de l'autoxydation des carbures éthyléniques qui a fait l'objet d'un certain nombre de travaux fragmentaires, doit être coordonnée afin de dégager le mécanisme des réactions en jeu.

II. Mécanisme de l'autoxydation.

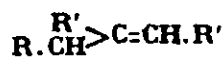
De toutes ces expériences, nous sommes amenés à admettre avec bien des auteurs, que le premier stade visible de l'autoxydation est la formation de peroxydes de formule brute AO_2 , si A est le corps autoxydable. Entre le carbure initial et les peroxydes peuvent exister des composés divers, très instables, à haut degré de réactivité, appelés « moloxydes », et sur lesquels nous ne possédons actuellement aucune donnée précise. Pour un carbure monoéthylénique les peroxydes qui, dans certaines conditions sont isolables comme l'ont montré Hock et ses élèves, peuvent avoir deux structures différentes.

J'ai été amené à donner à ces deux peroxydes des formules légèrement différentes de celles admises antérieurement, formules mettant en évidence l'atome d'oxygène actif qu'ils contiennent, oxygène actif au sens de M. G. Dupont (12); pour un carbure tel que (I), ce sont :

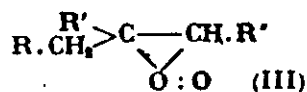


(I)

Carbure



O : OH (II)

Peroxyde type P_1 Peroxyde type P_2

Le peroxyde type P_1 résulte de l'attaque d'un carbone situé en α de la double liaison. L'expérience montre que ce carbone est situé du côté ou la double liaison est disubstituée, et qu'un CH_2 est attaqué de préférence à un CH . C'est là la même règle que dans l'oxydation par SeO_2 , comme l'a établi Guillemonat (13). Si la double liaison n'est pas disubstituée d'un côté (cas de l'hexène 2) la formation de peroxyde est plus difficile, et si elle se trouve en bout de chaîne (cas de l'hexène 1), celle-ci est encore plus difficile.

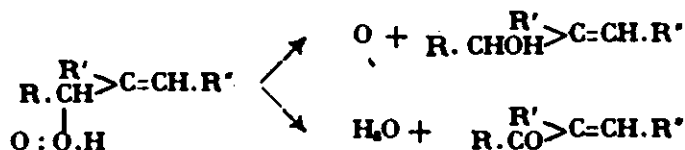
Le peroxyde type P_2 résulte de la fixation de l'un des atomes de la molécule d'oxygène sur la double liaison. Contrairement au précédent, il n'est plus éthylénique.

Les peroxydes évoluent très facilement au cours de l'oxydation et dans la plupart des cas on ne met en évidence que les produits qui résultent de cette évolution.

Tous les produits trouvés expérimentalement s'expliquent aisément à partir de ces deux peroxydes.

III. Oxydation suivant le type Peroxyde P_1 .

Le peroxyde type P_1 peut évoluer de 2 façons différentes et donner naissance soit à un alcool, soit à une cétone α éthyliques.



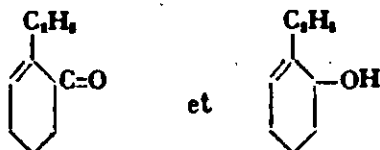
En effet, l'expérience donne en général un mélange de ces deux corps, et le plus souvent la cétone domine.

L'oxygène libéré dans la première réaction peut, soit se manifester sous forme d'oxygène moléculaire O_2 , soit servir à oxyder un corps présent dans la réaction (carbure non touché, produits déjà oxydés...). Ainsi un peroxyde explose par chauffage par suite de la libération brusque de cet oxygène supplémentaire, mais d'autre part Hock réduit ces peroxydes purs en alcools par action du sulfite de soude, et il est normal de supposer que dans la réaction le sulfite est oxydé en sulfate.

La décomposition du peroxyde en cétone avec libération d'eau explique que dans toutes les oxydations on trouve de l'eau; globalement elle provient de la transformation d'un CH_2 en CO .

D'après cela nous voyons que l'alcool α éthylique n'est pas l'intermédiaire entre le carbure et la cétone. Ce résultat a d'ailleurs été démontré expérimentalement par Stephens (14) dans le cas de l'autoxydation de carbures benzéniques, et je l'ai confirmé (1) dans le cas de l'autoxydation de carbures cyclohexéniques catalysée par les phthalocyanines.

Dans le cas des carbures cycliques, le carbone touché par l'oxydation est toujours un carbone situé dans le cycle et du côté où la double liaison est disubstituée, ainsi l'éthyl cyclohexène conduit aux corps suivants :



Dans le cas du limonène, seule la double liaison intranucléaire paraît sensible à l'autoxydation, et l'on obtient le carvéol et la carvone. La double liaison extranucléaire n'est pas touchée.

Dans le cas de l' α -pinène l'attaque a aussi lieu dans le cycle mais sur le CH_2 de préférence au CH , c'est-à-dire du côté où la double liaison est monosubstituée; et l'on obtient du verbénol et de la verbénone.

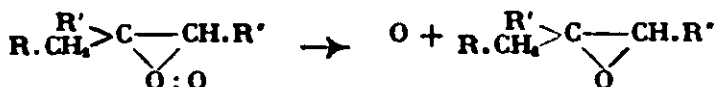
Après ce premier stade l'oxydation peut se poursuivre et toucher le second radical R' attaché à la double liaison avec fixation d'un second atome d'oxygène sur la molécule. On pourrait donc s'attendre à trouver une dicétone, une cétone-alcool et un glycol. Jusqu'ici il n'a été mis en évidence que le glycol dans les autoxydations de carbures éthyliques; ainsi j'ai pu caractériser en particulier les glycols suivants :



Dans certains cas l'alcool éthylique formé initialement peut se deshydrater et donner un diène. Ainsi le pinène m'a donné du verbénène, le cyclohexène du cyclohexadiène et même des traces de benzène.

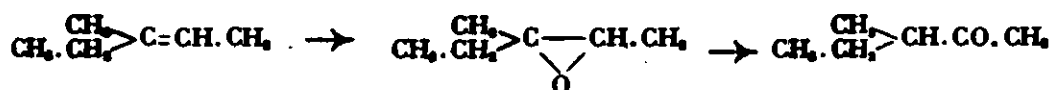
IV. Oxydation suivant le type peroxyde P_2 .

Le principal produit de décomposition de ce second peroxyde est l'époxy :



L'époxy ainsi obtenu est celui qui résulterait de la fixation directe d'un atome d'oxygène sur la double liaison.

Dans certains cas j'ai aussi trouvé la cétone provenant de l'isomérisation de cet époxy, isomérisation dont les règles sont bien connues depuis les travaux de Riffeneau et de ses élèves. En voici un exemple avec le méthyl-3 pentène-2 :

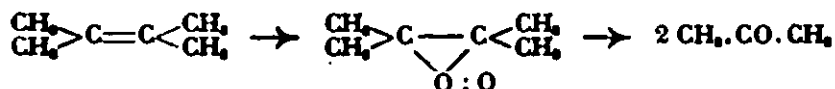


Il arrive aussi assez souvent que l'époxy ainsi formé s'hydrate en α -glycol, et l'on obtient alors le glycol correspondant à la fixation de 2 OH sur la double liaison : cyclohexane diol à partir du cyclohexène, limonène diol à partir du limonène, pinacone à partir du tétraméthyléthylène.

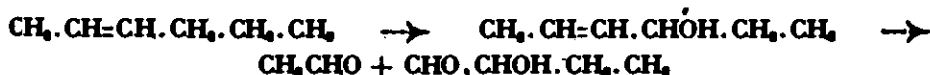
Un second mode d'évolution du peroxyde P_2 consiste en une coupure en deux molécules cétoniques au niveau de ce qui était la double liaison :



Lucas, Prater et Morris (2) ont ainsi trouvé de l'aldéhyde acétique à partir du butène-2, et j'ai observé en particulier les deux cas suivants :



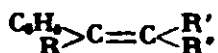
En plus de ces produits provenant d'un peroxyde type P_2 du carbure initial, on trouve assez souvent des corps provenant d'une oxydation type P_2 des alcools ou cétone α -éthyléniques précédemment trouvés à partir du peroxyde type P_1 . Mais dans ce cas, je n'ai pas trouvé les epoxy-alcool ou epoxy-cétone auxquels on pourrait s'attendre. Les seuls produits caractérisés sont ceux provenant de la coupure. En voici deux exemples :



Ce mécanisme explique en particulier la formation d'aldéhyde crotonique dans l'oxydation de l'hexène-2.

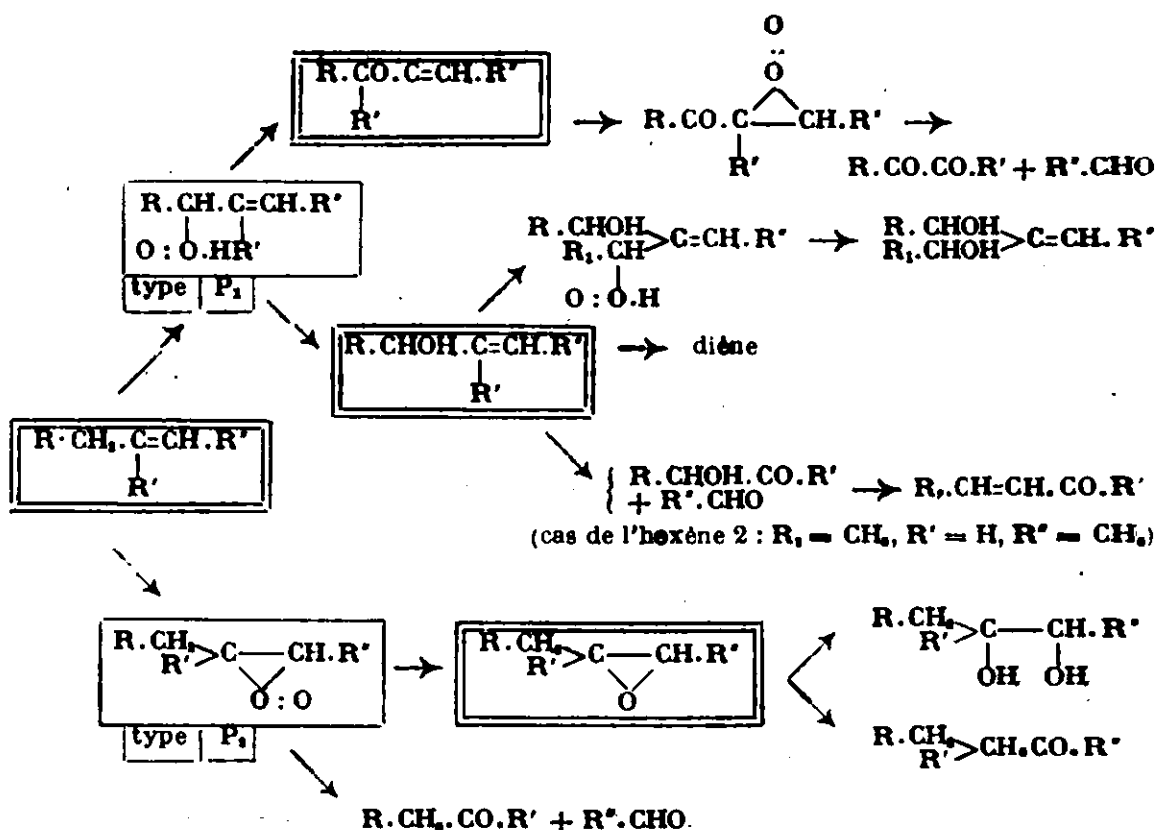
V. Conclusions.

Nous venons de voir que les phénomènes d'autoxydation des carbures mono-éthyléniques peuvent s'expliquer par la formation initiale de deux produits peroxydiques type P_1 et type P_2 , se formant indépendamment l'un de l'autre et en proportions variables suivant les exemples : pour les carbures aliphatiques ces proportions sont du même ordre de grandeur, pour les carbures cyclohexéniques il se forme plus de P_1 que de P_2 , tandis que pour les carbures éthyléniques α benzéniques de formule



c'est P_1 qui domine très largement et qui, d'autre part, évolue surtout vers les produits de coupure.

Le schéma suivant résume les divers mécanismes rencontrés au cours de ces autoxydations :



(1) Pour une étude plus complète voir: C. PAQUOT, Autoxydation et oxydation par l'oxygène catalysée par les phthalocyanines des carbures éthyliques et benzéniques, Paris, Masson, 1943. — (2) LUCAS, PRATER et MORRIS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 723. — (3) HOCK et NEUWIRTH, *Ber.*, 1939, **72**, 1562. — (4) STEPHENS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1928, **50**, 568. — (5) HOCK et GANICKE, *Ber.*, 1938, **71**, 1430. — (6) PAQUOT, *Bull. Soc. Chim.*, 1941 [5], **8**, 695. — (7) WILLSTÄTTER et SONNENFELD, *Ber.*, 1913, **46**, 2952 et 1914, **47**, 2814; KOTZ et RICHTER, *J. für prakt. Chem.*, 1925, **111**, 373. — (8) R. DUPONT, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1936, **48**, 57 et 1937, **48**, 21. — (9) ENGLER et WEISSBERG, *Ber.*, 1898, **31**, 8046; ENGLER, *Ber.*, 1900, **33**, 1090. — (10) BLUMANN et ZEITSCHEL, *Ber.*, 1913, **46**, 1178. — (11) BLUMANN et ZEITSCHEL, *Ber.*, 1914, **47**, 2623. — (12) G. DUPONT, *Bull. Soc. Chim.*, 1927 [4], **41**, 1101. — (13) GUILLEMONAT, *Ann. Chim.*, 1939 [11], **11**, 143. — (14) STEPHENS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1928, **50**, 2523.

(Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure.)

N° 31. — Sur la représentation ionique de quelques composés organiques azotés; par Henri TRICHÉ (5.7.44).

La notion de parachor spécifique d'une famille de composés homologues permet de déterminer le rayon ionique des constituants. Appliquée aux composés organiques dont on admet la structure ionique, elle permet de leur attribuer des structures cohérentes en accord avec leurs propriétés générales, elle unifie nos conceptions touchant les composés minéraux et les composés organiques. Dans ce mémoire, l'auteur s'attache particulièrement aux dérivés azotés.

La représentation des molécules par des ions a été appliquée en chimie organique. Elle repose sur les deux principes suivants:

1° Le volume réel d'une molécule ionique est égal à la somme des volumes des ions, même s'ils sont très déformés.

2° Dans une famille de composés ioniques, à l'état liquide, ayant des propriétés chimiques analogues, le rapport du volume apparent défini par M/D (M masse moléculaire, D densité du liquide) au volume réel (somme des volumes des ions) est constant. La comparaison est faite à des températures pour lesquelles les tensions superficielles sont égales. On est conduit à la notion de parachor d'une famille défini comme le rapport du parachor P à Σr_i^3 , r étant le rayon d'un ion.

Résultats. — D'après le principe I, le méthane est constitué par un ion C^{+++} et 4 ions H^- . Ce résultat conduit à envisager les molécules organiques comme constituées par des ions et non par des atomes.

La seconde propriété permet d'établir que les amines sont constituées par un ion N^{---} et des radicaux ou des hydrogènes positifs. L'hydrogène fixé à l'azote étant positif, tandis que l'hydrogène fixé au carbone étant négatif.

Le radical NCS des éthers thiocyaniques est constitué par les ions N^{---} , C^{++} , S^{--} . On trouve qualitativement que les carbylamines peuvent exister sous trois formes: à carbone bivalent, à carbone trivalent, à carbone quadrivalent; la forme la plus probable étant celle à carbone bivalent. Les cyanures alcalins se classent parmi les carbylamines.

Au moyen des parachors et des résultats des rayons X, on montre que l'ion $(CN)^-$ est constitué par un ion N^{3-} dans lequel a pénétré un ion C^{++} .

On retrouve la forme usuelle des nitriles, l'ion $(CN)^-$ étant constitué par un ion N^{3-} dans lequel a pénétré un ion C^{++} .

L'acide cyanhydrique semble se trouver sous les deux formes nitriles et carbylamines. Dans la forme carbylamines, les deux ions H^+ et C^{++} seraient à l'intérieur de l'ion N^{3-} .

On retrouve les formules adoptées en chimie organique.

Une nouvelle méthode de calcul des rayons ioniques est indiquée.

La notion de parachor spécifique d'une famille de composés homologues permet de déterminer le rayon ionique des constituants. Appliquée aux composés organiques dont on admet la structure ionique, elle permet de leur attribuer des structures adhérentes en accord avec leurs propriétés générales, elle unifie nos conceptions touchant les composés minéraux et les composés organiques. Dans ce mémoire, l'auteur s'attache particulièrement aux dérivés azotés.

Introduction.

Bien que la notion d'ion en Chimie organique n'ait pas pris une place importante, à cause de l'absence de dissociation électrolytique, il ne paraît cependant pas inutile de faire un bref historique de cette question. Berzélius établit une théorie qui cherchait à ramener toutes les réactions chimiques à des actions électriques entre des atomes ou entre des radicaux chargés les uns positivement, les autres négativement. Dans une conférence Lowry (1) conclut : *En chimie organique exactement comme en chimie minérale, les réactions ont presque toujours lieu entre ions*, bien qu'en certains cas des chaînes d'atomes puissent réunir ces ions et les empêcher de se mouvoir indépendamment, par exemple dans l'électrolyse. » Victor Henri (2) remarquant après Debye que les molécules d'un grand nombre de corps possèdent à l'état normal une polarité électrique, présente des formules de molécules en faisant ressortir l'existence de cette polarité. Cette théorie avait été abandonnée et on a pris l'habitude de représenter les molécules organiques par des édifices électriquement neutres.

Cependant l'existence d'ions a été mise en évidence par la spectrographie. Fowler a obtenu des spectres des atomes de carbone ionisés C^+ , C^{++} , C^{+++} , C^{++++} . Rappelons également qu'Aston au moyen de la spectrographie de masse a montré l'existence de radicaux organiques chargés (c'est-à-dire d'ions); cette découverte éclipsée par celle des isotopes mérite cependant d'être rappelée. D'autre part, Vlès (3) à propos de la structure des atomes et des propriétés chimiques écrit : « Au point de vue des ions, il faut savoir que les physiciens mathématiciens étudiant la structure de l'atome (Pauling, etc.) ont introduit la considération de certains ions particuliers inhabituels pour les chimistes, mais qui ont un gros intérêt point de vue des configurations atomiques; par exemple C^{--} et C^{+++} ; Cu^+ ; Cl^{+} ; Fe^{+} ; I^{+} , etc. (Chimie quantique). »

Rapprochons également de la théorie ionique celle de l'électromérie. D'après cette théorie les chimistes organiciens (4) expliquent la formation des bandes d'absorption en considérant des structures de résonance. La structure électronique d'un composé peut exister sous deux ou plusieurs formes dont les énergies sont voisines; la résonance est alors possible. La résonance implique la même structure moléculaire, mais avec une différence dans la structure électronique. Les différentes formes de résonance dues à un effet électronique dynamique ont été appelées électromères. On peut indiquer les électromères comme des formes actives et neutres. Les formes neutres sont indiquées par les formules ordinaires, tandis que les formes actives nécessitent des indications de charge.

On peut considérer une molécule comme une association de noyaux et d'électrons. On peut étudier la constitution d'une molécule de différentes manières; nous nous contenterons ici du point de vue particulier de son volume. Nous pouvons rechercher comment se groupent les noyaux et les électrons, chaque groupe pouvant être un ion chargé positivement ou négativement. Le cas d'un atome neutre, qui n'est d'ailleurs qu'un ion de charge nulle (5) rentre dans le cas précédent.

Si l'aspect ionique des molécules organiques n'apparaît pas comme dans certains composés minéraux, on peut concevoir qu'il soit accompagné d'un phénomène plus important qui puisse modifier le caractère ionique tel qu'on est habitué à se le représenter dans les halogénures alcalins par exemple. La modification est due à la déformation des ions (6), celle-ci étant poussée à l'extrême dans les composés organiques. Dans ces derniers ainsi que nous le verrons plus loin, la plupart des hydrogènes sont des ions négatifs, édifice particulièrement déformable. On peut donc penser que les propriétés ioniques en chimie organique soient masquées par la grande déformation des ions, de même que les phénomènes primaires d'une électrolyse sont masqués par les réactions secondaires sans que pour cela on mette en doute la validité des lois de l'électrolyse.

Dans le cas des ions déformés, l'outil (rayons X) qui avait servi à mesurer les rayons ioniques ne peut plus être utilisé, mais on peut imaginer qu'il existe une

méthode capable de mesurer les *volumes* ioniques et par suite d'étudier les ions déformés.

Comme dans ce mémoire, nous ne traitons pas des théories de la valence en général, nous renverrons le lecteur aux Conférences parues dans le *Bulletin* (Croze, Bauer, Darmois, Lowry, Dupont, Urbain) et aux publications de Prévost et Kirnann.

Méthode utilisée.

Les résultats obtenus reposent sur les deux propriétés suivantes (7) :

1° Le volume réel d'une molécule ionique est égal à la somme des volumes des ions, *même s'ils sont très déformés*. Cette propriété est évidente si l'on considère les composés ioniques tels que les halogénures alcalins. Nous avons vu qu'elle est vraie également pour l'acide chlorhydrique; l'ion H^+ pénètre dans l'ion Cl^- , la somme des volumes de ces ions, déterminée au moyen des parachors des acides halogénés qui forment une famille est sensiblement égal au volume de la molécule déterminée au moyen des rayons X. (Rayon de la molécule ClH à partir des parachors 2 A, à partir des rayons X 1,93 A.) L'hypothèse que la molécule ClH est formée d'atomes ne peut être retenue, car le rayon de la molécule serait de 1,02 A.

2° Dans une famille de composés ioniques, à l'état de liquides ayant des propriétés chimiques analogues, le rapport du volume apparent défini par MD (M masse moléculaire, D densité du liquide) au volume réel (somme des volumes des ions) est constant. La comparaison étant faite à des températures pour lesquelles les tensions superficielles sont égales. On est conduit à la notion de parachor d'une famille défini comme le rapport du parachor P à $\sum r^3$ (r étant le rayon d'un ion. Pour deux corps d'une même famille on a donc :

$$\frac{P_1}{\sum r^3} = \frac{P_2}{\sum r^3} = P_s$$

Cette deuxième propriété permet de déterminer le volume réel d'une molécule ou d'un ion.

Résultats.

Représentation ionique du méthane. — Van Arkel et de Boer (8) font remarquer le remplacement facile de l'hydrogène par un halogène dans les composés hydrogénés du carbone. Le remplacement d'un hydrogène par un métal n'est possible que par des moyens détournés; les composés obtenus sont instables. L'hydrogène joue donc le rôle d'un halogène. Cependant Fajans et Joos, ainsi que Kossel admettent au contraire que le méthane est formé par un ion carbone négatif et des ions hydrogène positifs. Mais il est plus logique d'admettre que l'édification du méthane se fait comme celle du tétrachlorure de carbone, l'hydrogène étant considéré comme un halogénolde. Van Arkel et de Boer ont d'ailleurs étudié la réfraction moléculaire du méthane et ont trouvé une polarisation très forte de l'ion hydrogène négatif.

Nous allons donner un nouvel argument en faveur de la constitution du méthane par un ion C^{++++} et 4 ions H^- . Une molécule ionique a un volume qui est la somme des volumes des divers ions qui la composent; cet énoncé comprend le cas d'ions sphériques ou d'ions déformés ou même des atomes qu'on peut considérer comme le cas particulier des ions de charge nulle.

L'étude aux rayons X (9) de la molécule de méthane indique que ce composé cristallise dans le système cubique à faces centrées. Le côté a a pour valeur $5,89 \pm 0,01$ A. En admettant que la molécule est sphérique, son rayon a pour valeur 2,08 A. Or, cette hypothèse est légitime puisqu'il y a isomorphisme entre le méthane et le krypton solide (10). Pour ce dernier le rayon atomique est de 2,01 A. Puisqu'on peut remplacer un atome de krypton sphérique par une molécule de méthane et qu'en outre ces deux corps ont le même rayon on peut admettre que la molécule de méthane est sensiblement sphérique.

On connaît donc le volume de la molécule de méthane et en appliquant le principe énoncé plus haut on pourra faire un choix entre les hypothèses les plus probables :

1° Le méthane est formé par un atome de carbone (rayon atomique 0,78 A) et 4 atomes d'hydrogène (rayon atomique 0,53 A). Cette conception est à rejeter puisque le volume de la molécule de méthane est nettement supérieur au volume calculé. Le rayon de la molécule de méthane n'est que de 1,02 A au lieu de 2,08 A. La molécule de méthane n'est donc pas constituée par une juxtaposition d'atomes.

2° Le méthane est formé par un ion C^{----} et 4 ions H^+ . Le rayon de C^{----} est de 2,20 A (rayon de Pauling); il est donc supérieur au rayon de la molécule de méthane. On ne peut donc adopter l'hypothèse précédente surtout si l'on tient compte du volume de l'ion H^+ (de l'ordre de 1A dans les acides halogénés, dans les dérivés NH_4 , PH_4 , AsH_4).

3° Le méthane est formé par un ion C^{++++} (rayon de Goldschmidt $\leq 0,2$ A)

et par 4 ions H^- (rayon de Godschmidt 1,27 Å). Connaissant le volume de la molécule de méthane déterminée par les rayons X, on peut calculer le rayon de l'ion H^- : on trouve 1,31 Å. L'accord est donc acceptable puisque la valeur calculée et celle de Goldschmidt ne diffèrent que de 0,04 Å. Les deux premières hypothèses étant à rejeter et la dernière étant vérifiée numériquement, on peut donc conclure que la molécule de méthane est constituée par un ion C^{++++} très petit et par 4 ions H^- très déformés de sorte que leur ensemble est quasi sphérique.

On peut dire que 4 électrons de l'atome de carbone se sont fixés sur 4 atomes d'hydrogène; il en résulte la formation d'un ion C^{++++} et de 4 ions H^- ; c'est la théorie de Kossel sur la valence. Cette constitution du méthane n'est pas en contradiction avec la théorie de Lewis. Dans celle-ci on admet qu'il se forme 4 paires d'électrons, chaque paire étant commune à l'atome de carbone et à un atome d'hydrogène. L'ion H^- étant formé par un proton et 2 électrons est un édifice assez peu rigide; il peut se déformer suffisamment pour qu'on puisse dire que les électrons qui forment le doublet lui appartiennent.

Les deux théories ne sont donc pas contradictoires si l'on tient compte de la déformation des ions. Et l'on arrive ainsi à conclure comme van Arkel et de Boer que la combinaison « atomique » est une combinaison ionique conditionnée par une polarisation très forte. On peut concevoir comme Fajans l'a indiqué (6) qu'il y a une transition continue entre les combinaisons ioniques et les combinaisons atomiques. Le caractère ionique est indiqué par le fait que le volume d'une molécule est la somme des volumes des ions, le caractère « atomique » étant caractérisé par la déformation plus ou moins grande des ions. Cette déformation qui dépend de la nature de l'anion (rayon, charge) et du cation facilite la formation de doublets d'électrons.

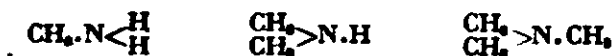
La représentation ionique du méthane avec un ion C^{++++} et 4 ions H^- conduit à envisager le tétrachlorure de carbone comme formé par un ion C^{++++} et 4 ions Cl^- et plus généralement les dérivés halogénés du méthane renfermeraient un ion C^{++++} et des ions halogènes négatifs. Or l'ion C^{++++} est extrêmement petit et sa distance au noyau de l'ion halogène doit être sensiblement égale au rayon de cet ion halogène, les ions Cl^- , Br^- , I^- étant moins déformables que l'ion H^- . Les distances et les rayons ioniques ont en effet des valeurs voisines indiquées sur le tableau suivant. Ces valeurs ne peuvent être rigoureusement égales, car un ion presque ponctuel comme C^{++++} et fortement chargé doit déformer les orbitales électroniques des ions halogènes :

	Distance C-X	Rayon ionique
CCl_4	1,75 Å	1,81 Å
CBr_4	1,92	1,96
CI_4	2,14	2,20

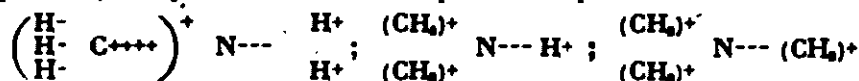
Représentation ionique des amines.

Le méthane étant constitué par des ions et non par des atomes, on est conduit à essayer de représenter les autres molécules organiques au moyen d'une structure ionique.

La méthylamine, la diméthylamine et la triméthylamine ont pour formules :



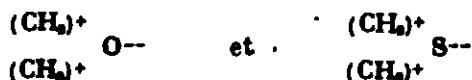
On admet (11) que les amines sont constituées par un ion N^{---} et trois groupements positifs, ce qui conduit à les représenter par les schémas suivants :



Les parachors de ces composés ont respectivement pour valeur 95,9, 136,6 et 177,6. Les trois corps ayant des propriétés chimiques voisines on peut admettre que le parachor de la famille est bien défini. On a donc :

$$\frac{95,9}{\Sigma r_s} = \frac{136,6}{\Sigma r_s} = \frac{177,6}{\Sigma r_s}$$

Pour vérifier ces structures nous allons procéder de la manière suivante. Le rayons de N^{---} est connu, il a pour valeur 1,71 Å (rayon de Pauling). Nous allons calculer le volume de $(CH_3)^+$ au moyen des parachor de $(CH_3)^+O$ et $(CH_3)^+S$ 136,0 et 159,3. On trouve ainsi que Σr_s^3 cube du rayon de la sphère équivalente à l'ion $(CH_3)^+$ a pour valeur 7,51 Å³; la représentation ionique de ces deux composés est la suivante :



Comme on devait s'y attendre le volume de l'ion $(\text{CH}_3)^+$ est sensiblement égal au volume de 3 ions H^- , le volume de C^{+++} étant négligeable devant celui de 3 ions H^- ; on trouve en effet pour le rayon de H^- la valeur de 1,35 Å. Nous adopterons pour valeur du volume de l'ion $(\text{CH}_3)^+$ le volume de 3 ions H^- calculé au moyen des rayons de Goldschmidt. On peut donc calculer dans les amines le rayon de l'ion H^+ .

$$\frac{95,9}{3 \cdot (1,27)^3 + (1,71)^3 + 2 \cdot x^3} = \frac{136,6}{6 \cdot (1,27)^3 + (1,71)^3 + x^3} = \frac{177,6}{9 \cdot (1,27)^3 + (1,71)^3}$$

Au moyen des deux premières équations on trouve $x = 0,915$ Å; la dernière égalité fournit la valeur 0,903 Å. La vérification consistera à comparer le rayon trouvé dans les amines avec celui qui a été trouvé en considérant les parachors de NH_3 et PH_3 . Dans ce dernier cas, il est égal à 1,00 Å. L'accord est donc satisfaisant. Distance N-H dans NH_3 , 1,04 Å.

Remarque. — L'existence d'ions H^- et H^+ dans les molécules organiques conduit à rechercher s'il ne faut pas attribuer un module différent à chaque sorte d'hydrogène.

Le parachor atomique de l'hydrogène calculé par Sugden (17,3) a été obtenu à partir des chaînes carbonées, il représente donc l'ion H^- . Calculons le parachor de l'hydrogène à partir des acides halogénés. On trouve respectivement 13,5, 12,6, 14,3 pour ClH , BrH , IH ; moyenne 13,5. Comparons les parachors mesurés des amines aux parachors calculés par la méthode habituelle et en tenant compte de l'ion H^+ .

CH_3NH_2	mesuré	95,9	
	calcul classique	4,8 + 51,3 + 12,5 + 34,2 =	102,8
	nouveau calcul	4,8 + 51,3 + 12,5 + 27 =	95,6
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	mesuré	136,6	
	calcul classique	2.4,8 + 51,3.2 + 17,1 + 12,5 =	141,8
	nouveau calcul	2.4,8 + 51,3.2 + 13,5 + 12,5 =	136,2
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	mesuré	177,6	
	calculé	3.4,8 + 51,3 + 12,5 =	180,8

On voit donc que l'écart entre la valeur mesurée des parachors et la valeur calculée par les modules de Sugden est d'autant plus grand que le nombre d'ions H^- est plus grand. Au contraire, l'accord est meilleur en utilisant un module calculé à partir des acides halogénés.

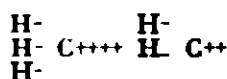
Il faudra donc tenir compte de ce fait lorsqu'on voudra déterminer la constitution d'un composé au moyen des propriétés additives d'une grandeur (parachor, réfraction moléculaire, etc.).

Mumphord et Philips (12) ont d'ailleurs proposé un autre système de parachors dans lequel l'hydrogène n'aurait pas le même module suivant l'atome auquel il est lié. Dans ce système l'accord est meilleur entre les valeurs calculées et les valeurs mesurées. Ceci est sans doute à rapprocher du fait que le rayon de l'ion H^+ n'est pas constant dans tous les composés, et que les parachors de toutes les familles ne sont pas égaux. Nous reprendrons cette question dans la discussion générale.

Représentation ionique des éthers thiocyaniques. — On connaît les parachors du thiocyanate de méthyle (NCSCH_3): 168,6 et du thiocyanate d'éthyle ($\text{NCSCH}_2\text{CH}_3$): 209,1. Les radicaux CH_3 et C_2H_5 ayant remplacé l' H^+ de l'acide NCSH , sont des ions positifs. Pour trouver le volume de l'ion $(\text{NCS})^-$ il faut connaître ceux de $(\text{CH}_3)^+$ et $(\text{C}_2\text{H}_5)^+$.

Or, on a trouvé précédemment que le cube du rayon de la sphère équivalente à l'ion $(\text{CH}_3)^+$ a pour valeur $3 \cdot (1,27)^3$ Å³. Remarquons que dans l'ion $(\text{CH}_3)^+$ constitué par C^{+++} et 3 H^- on peut négliger le volume de C^{+++} devant celui des 3 ions H^- .

Calcul de $(\text{C}_2\text{H}_5)^+$. Il peut se faire à partir des composés $\text{SO}_4(\text{CH}_3)_2$ et $\text{SO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, dans lesquels CH_3 et C_2H_5 sont des ions positifs. Les parachors de ces deux composés ont pour valeurs 238,9 et 313,8. On trouve 10,90 Å, pour le cube de la sphère équivalente. Remarquons que si l'on admet pour $(\text{C}_2\text{H}_5)^+$ la constitution



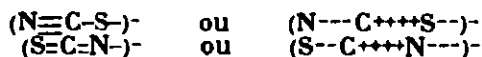
le volume des ions carbone est négligeable devant celui des ions H^- et on trouve pour le rayon de H^- 1,29 Å.

Les radicaux CH_3 et C_2H_5 ont donc des volumes respectivement égaux à 3 et 5 ions H^- .

On a donc tous les éléments nécessaires pour calculer le volume de l'ion NCS^- .

$$\frac{169,6}{3 \cdot (1,27)^3 + x^3} = \frac{209,1}{5 \cdot (1,27)^3 + x^3}$$

On tire $x_1 = 10,91$ A, et $x = 2,21$ A rayon de la sphère équivalente à l'ion (NCS)⁻. Pour trouver la constitution de cet ion on peut calculer son rayon équivalent à partir des rayons de Goldschmidt. La constitution adoptée habituellement est :



Ces deux isomères ont le même volume. Ce volume peut être calculé à partir des rayons ioniques suivants :

S⁻ 1,74 A; C⁺⁺⁺ 0,015 A; N⁻⁻⁻ 1,71 A.

Le rayon de la sphère équivalente calculé à partir de ces valeurs est de 2,17 A en bon accord avec la valeur trouvée au moyen des parachors 2,21 A.

Les deux isomères ont d'ailleurs des parachors voisins, puisque le composé SCNC₂H₅ a un parachor de 211,7.

Représentation ionique des carbylamines. — On sait que les carbylamines peuvent être préparées à partir des amines primaires, du chloroforme et de la potasse suivant la réaction :



ou en représentation ionique :



en désignant par 2 e les deux électrons que l'ion H⁻ du chloroforme a perdu, en se combinant avec OH pour former H₂O. Les deux électrons libres auront tendance à se fixer sur le carbone qui a deux charges positives non neutralisées. On obtient ainsi la formule R⁺⁺N⁻⁻⁻ C ou R-N ≡ C qui est la plus généralement admise.

Mais les deux électrons libres peuvent également se fixer sur l'azote. On obtient la formule R⁺N⁻⁻⁻⁻ C⁺⁺⁺ ou R-N ≡ C qui correspond à une autre formule proposée par les chimistes.

En outre, on peut supposer qu'un électron se fixe sur le carbone et un autre sur l'azote; on obtient R⁺N⁻⁻⁻ C⁺⁺ ou R-N ≡ C.

Les trois formules qu'on peut obtenir en déplaçant des charges électriques rentrent donc dans le cas de l'isomérisie électronique dynamique; elle correspond à 3 électromères. Dans les trois formules le radical CN est un ion négatif (CN)⁻. Les trois formes doivent avoir des énergies voisines et l'on doit pouvoir passer facilement d'une forme à l'autre. Cependant en calculant le volume de l'ion (CN)⁻ nous allons rechercher sous quelle forme se trouve une carbylamine pure.

Les parachors de CH₃NC et C₂H₅NC ont pour valeurs 121 (14) et 164 (15). Remarquons immédiatement que ces deux nombres diffèrent de 43 ce nombre est supérieur à 38,8 qui représente le parachor de CH₄. L'un des deux parachors n'est donc pas tout à fait exact ou bien les deux carbylamines ne sont pas sous la même forme. A titre indicatif indiquons toutefois que le rayon de l'ion (CN)⁻ calculé au moyen de ces parachors serait de 1,76 A; il correspondrait au rayon de l'ion N⁻⁻⁻ (1,71 A). Comme l'ion carbone est négligeable devant l'ion azote, les carbylamines aliphatiques seraient représentées par la formule R⁺N⁻⁻⁻ C ou R-N ≡ C. Le calcul serait plus correct en adoptant comme parachor de C₂H₅CN celui de CH₃NC auquel on ajouterait 39 représentant CH₃. Mais on peut trouver le volume (CN)⁻ par un autre raisonnement.

Considérons maintenant les carbylamines aromatiques. Puisque dans les carbylamines le groupement CN est un ion (CN)⁻, on peut comparer ces composés aux dérivés halogénés. On constate que les parachors de la *p*-toluène-carbylamine et du para-toluène bromé ont sensiblement la même valeur 295 et 296,8. Le rayon de l'ion Br⁻ étant de 1,96 A on conclut que le rayon de (CN)⁻ dans les carbylamines aromatiques a cette valeur.

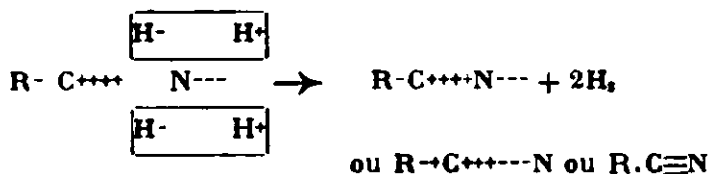
On peut également considérer les cyanures alcalins comme des carbylamines, puisqu'à l'ion alcalin positif est associé l'ion (CN)⁻ négatif. Dans ces composés le rayon de l'ion (CN)⁻ considéré comme jouant le même rôle qu'un halogène est de 1,92 A (16) et (17). Cette valeur a été déterminée aux rayons X.

On peut encore calculer le rayon de (CN)⁻ en considérant l'acide cyanhydrique comme le premier terme des carbylamines. En adoptant pour le rayon de l'ion H⁺ celui qui a été trouvé au moyen des para hors de ClH et BrH, on trouve un rayon de 1,85 A. Cependant le rayon de H⁺ n'est pas connu avec assez de précision pour pouvoir conclure définitivement.

Étude des nitriles. — On peut préparer les nitriles à partir des amines suivant la réaction de Sabatier et de Gaudion.



ou avec la représentation ionique :



Puisque les carbylamines s'isomérisent facilement en nitriles, il est intéressant d'étudier cette réaction, car dans beaucoup de cas il est vraisemblable qu'il se forme une carbylamine intermédiaire. On a vu que les carbylamines peuvent se présenter sous trois formes; voyons comment on peut passer par exemple de la forme $\text{R}-\text{N}=\text{C}$ à la forme $\text{R}-\text{C}=\text{N}$ ou de :



Les radicaux R^- et R^+ ont le même volume, il est égal au volume des ions H^- . Par isomérisation des carbylamines en nitriles, le radical R^+ se transforme en R^- en captant 2 électrons. Ils peuvent être enlevés à l'ion carbone qui devient $\text{C}^{++\cdot\cdot}$; les ions R^- et N^{---} , étant chargés du même signe, l'ion carbone se place entre ces deux ions. Revenons d'ailleurs à l'étude de la formation des carbylamines à partir des amines, du chloroforme et de la potasse. Les deux électrons libres peuvent, dans le groupement $\text{R}^+ \text{N}^{---} \text{C}^{++}$ se fixer sur R^+ . Ceci produit un réarrangement de la molécule puisque R et N sont de même signe.

Calculons maintenant le rayon de $(\text{CN})^+$. Le nitrile CH_3CN ayant un parachor voisin de la carbylamine isomère, on en déduit que les deux ions $(\text{CN})^-$ et $(\text{CN})^+$ ont sensiblement le même volume ou le même rayon. D'ailleurs le calcul direct au moyen des parachors de CH_3CN (121,6) et de $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ (160,5) fournit la valeur de 1,88 Å.

On peut encore considérer l'acide cyanhydrique comme le premier terme des nitriles; l'« acide cyanhydrique » serait constitué par un ion H^- et un ion $(\text{CN})^+$. On trouve pour le rayon de $(\text{CN})^+$: 1,84 Å.

Discussion générale sur la constitution des carbylamines, des nitriles et de l'acide cyanhydrique. — Groupons d'abord les résultats obtenus pour les deux radicaux $(\text{CN})^-$ et $(\text{CN})^+$.

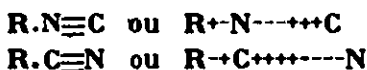
Carbylamines $(\text{CN})^-$	1,87 Å	au moyen des parachors de deux termes consécutifs.
—	1,95	par comparaison avec les dérivés halogénés.
—	1,92	rayons X (cyanures alcalins).
—	1,86	acide cyanhydrique premier terme des carbylamines.
—	1,95	parachors : acide cyanhydrique et acides halogénés.
Nitriles $(\text{CN})^+$	1,87	au moyen des parachors de deux termes consécutifs.
—	1,86	acide cyanhydrique premier terme des nitriles.

On constate immédiatement que les deux ions $(\text{CN})^+$ et $(\text{CN})^-$ ont sensiblement le même rayon. D'autre part ce rayon est supérieur à celui de l'ion N^{---} (1,71 Å). Il faut trouver une explication qui tienne compte de ces deux résultats. Nous donnerons deux interprétations. Dans la première on supposera que les ions carbone et azote tout en étant déformés sont bien séparés et conservent leurs rayons. Dans la seconde on supposera que l'ion carbone (comme l'ion H^+ dans l'ion Cl^-) pénètre dans l'ion azote et que dans ce cas l'ion carbone a un rayon supérieur à celui qu'il possède quand il est libre.

Première interprétation. — Les carbylamines peuvent se présenter sous les trois formes $\text{R}-\text{N}=\text{C}$, $\text{R}-\text{N} \equiv \text{C}$, $\text{R}-\text{N} \equiv \text{C}$. La première forme ne peut être acceptée, car l'ion C^{++} est négligeable devant l'ion N^{---} et celui-ci a un rayon de 1,71 Å au lieu de 1,92 Å. Par contre, l'une des deux autres formes est acceptable puisque les rayons de N^{---} et N^{---} , inconnus sont supérieurs à 1,71 Å. L'acide cyanhydrique considéré comme premier terme des carbylamines peut prendre également les deux formes précédentes $\text{H}-\text{N} \equiv \text{C}$ ou $\text{H}-\text{C} \equiv \text{N}$.

Les nitriles ont pour formule $\text{R}-\text{C}^{++\cdot\cdot} \text{N}^{---}$ ou $\text{R}-\text{C} \equiv \text{N}$. Le rayon de $(\text{CN})^+$ (1,87 Å) est supérieur à celui de N^{---} . Par conséquent cette forme ne représenterait pas les nitriles. Dans l'ion $(\text{CN})^+$ l'azote est donc au moins tétravalent. En supposant que l'azote est sous la forme N^{---} , il faut admettre que le carbone est sous la forme $\text{C}^{++\cdot\cdot}$. L'atome de carbone aurait donc perdu un électron de la couche K, ce qui est contraire à la règle suivant laquelle seuls les électrons de la couche extérieure d'un atome prennent part aux réactions chimiques. Cependant, cette hypothèse a été émise par C. Prévost pour expliquer l'analogie des spectres Raman des carbylamines, des nitriles, des dérivés acétyléniques, des thiocyanates, de l'azote, de l'oxyde de carbone, la formation du fluorure de bore et les propriétés chimiques de l'azote (18).

Si l'interprétation peut se faire facilement pour les carbylamines, les deux formes possibles étant d'ailleurs prévues, pour les nitriles on est obligé de faire une hypothèse supplémentaire. Dans cette première interprétation les carbylamines et les nitriles auraient respectivement pour formule :



Deuxième interprétation. — On peut interpréter les résultats trouvés pour les ions $(\text{CN})^-$ et $(\text{CN})^+$ sans faire appel à un électron de la couche K du carbone. On peut admettre qu'un ion carbone, comme l'ion H^+ pénètre à l'intérieur de l'ion N^{---} ; il acquiert ainsi un rayon plus grand que celui qu'il avait quand il était libre et fait dilater l'ion N^{---} . La pénétration d'un ion carbone dans l'ion N^{---} est confirmée par le fait que la distance C-N mesurée pour divers composés, au moyen des rayons X ou de la diffraction électronique est inférieur au rayon de N^{---} . Toutefois la formule avec un ion C^{++++} peut être considérée comme une forme de résonance.

Dans les carbylamines, il n'est pas indispensable d'envisager la pénétration de l'ion carbone dans l'ion azote pour les formes $\text{R}-\text{N}\equiv\text{C}$ et $\text{R}-\text{N}\equiv\text{C}$. En effet, l'ion $(\text{CN})^-$ a un rayon de 1,92 Å et les ions N^{---} et N^{-----} ont un rayon supérieur à 1,71 Å. Pour la forme $\text{R}-\text{N}=\text{C}$ où l'azote est l'ion N^{---} et le carbone C^{++} , on est obligé d'admettre que l'ion C^{++} pénètre dans l'ion N^{---} ; une confirmation de cette hypothèse est donnée par les rayons X qui indiquent que dans le cyanure de sodium la distance C-N est de 1,06 Å. Cette interprétation concilierait à la fois les propriétés chimiques des carbylamines qui s'accordent mieux avec le carbone bivalent et le volume de l'ion $(\text{CN})^-$; c'est l'hypothèse la plus acceptable puisqu'elle concilie le plus grand nombre de faits expérimentaux. L'hypothèse de la pénétration d'un ion dans un autre n'est pas absurde puisqu'on l'a envisagé depuis longtemps dans le cas de l'acide chlorhydrique où la distance des noyaux H-Cl est inférieur au rayon de l'ion Cl^- (19).

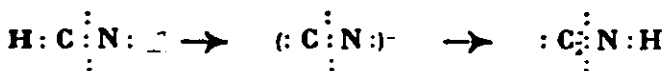
Dans les nitriles $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$ on peut interpréter la valeur 1,87 Å du rayon de l'ion $(\text{CN})^+$ en admettant que l'ion C^{++++} très petit pénètre à l'intérieur de l'ion N^{---} et ainsi acquérir un rayon plus grand que celui qu'il avait quand il était libre et faire dilater l'ion N^{---} . Ceci paraît confirmer par le fait que la distance entre les noyaux C-N dans l'acide cyanhydrique, les halogénures de cyanogène considérés comme des nitriles a une valeur voisine de 1,18 Å.

La considération d'ions $(\text{CN})^+$ et $(\text{CN})^-$ avec un ion carbone à l'intérieur d'un ion azote rend compte de leur stabilité et fait prévoir leur union pour former une molécule stable; la formule représentant la molécule au repos serait $(\text{N}^{---} \text{C}^{+++})_2$. Cette formule pourrait également être déduite de celle de l'éthane $(\text{CH}_3)_2$ en remplaçant 3 H^- par N^{---} .

On peut représenter par un schéma simplifié les formes les plus probables des carbylamines et des nitriles, ainsi que de l'acide cyanhydrique.

L'acide cyanhydrique peut prendre les deux formes nitriles et carbylamines. Dans la forme carbylamine, l'ion H^+ pénètre dans l'ion N^{---} comme il pénètre dans l'ion Br^- et C^{++} pénètre également dans l'ion N^{---} comme dans les carbylamines. Dans la forme nitrile seul l'ion C^{++++} pénètre dans l'ion N^{---} .

Ces conclusions complètent et précisent celles que nous avons indiquées dans une publication précédente (20). On avait conclu que l'acide cyanhydrique était une carbylamine pure, on voit dans le présent mémoire qu'il peut être également sous la forme nitrile. Pour les cyanures alcalins, on avait attribué la forme carbylamine, ce qui est confirmé. Pour les carbylamines nous nous étions arrêté à la forme ayant un C^{++++} ; dans le présent mémoire nous retrouvons trois formes de carbylamines, mais il semble préférable de choisir la forme à carbone divalent pour le liquide pur. Signalons, pour terminer, la représentation de Lowry des deux formes tautomères de l'acide cyanhydrique; ces deux formes montrent que les deux ions produits sont identiques :



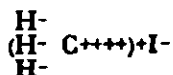
Discussion générale.

Citons quelques faits expérimentaux qui peuvent appuyer la théorie ionique des corps organiques. Tchakirian essaie d'unifier les théories de la chimie organique et celles de la chimie minérale. Il rappelle l'opinion de G. Urbain : « La chimie organique doit adopter, comme l'a fait depuis longtemps, la chimie minérale, dans des conditions il est vrai plus favorable, l'idée d'atomes chargés, c'est-à-dire d'ions-liés bien entendu, puisqu'il s'agit d'un domaine où dominant de beaucoup

les composés non électrolytes. » Tchakirian adopte les idées de Dumas, reprises par G. Urbain, en indiquant que dans les dérivés du méthane, l'hydrogène est positif, le carbone ayant une valence variable. D'autre part, G. Urbain indique qu'il suffit de faire barboter de l'acétylène dans une solution aqueuse de nitrate d'argent pour remplacer les atomes acétyléniques d'hydrogène par des atomes d'argent. Une telle réaction présente bien le caractère d'une réaction d'ion. L'hydrogène acétylénique est donc positif et G. Urbain attribue la même charge à l'hydrogène dans les autres hydrocarbures. Nous ne pensons pas qu'on puisse faire cette généralisation, car on peut dire que dans le méthane on remplace facilement un hydrogène par un halogène et que par conséquent l'hydrogène est négatif. Nous conserverons cependant l'idée générale que le carbone a une valence variable.

Tchakirian a montré que certains dérivés halogénés du méthane, en solution alcoolique précipitent avec le nitrate d'argent; il se forme du chlorure d'argent. Ces expériences sont à rapprocher de l'action de l'acétylène sur le nitrate d'argent.

D'autre part, Tian et Gand (23) ont montré par des mesures de conductibilité que les solutions d'iodures de méthyle et d'éthyle sont ionisées ce qui justifie d'après ces auteurs la formule de constitution de l'iodure de méthyle $(\text{CH}_3)^+ \text{I}^-$. Ceci est en accord avec la représentation ionique que nous avons indiquée :



L'adoption d'un hydrogène négatif dans les carbures saturés permet d'interpréter les réactions organiques et explique la formation des dérivés halogénés du méthane.

L'adoption sans raison sérieuse d'un hydrogène positif dans le méthane (ou les carbures saturés) semble avoir été l'une des causes qui a empêché la théorie ionique de se développer en chimie organique.

La théorie ionique qualitative explique les différentes formules de constitution sous lesquelles peut se présenter un même corps. Ensuite la détermination des dimensions des ions, permet de choisir pour le corps à l'état liquide pur, quelle est la formule qui lui convient. On trouve ainsi pour les carbylamines les deux formules utilisées par les chimistes et une troisième formule utilisée par les physico-chimistes. Pour les nitriles on trouve la formule habituelle, mais à l'état pur le nitrile aurait une constitution voisine due à un déplacement d'un électron ou à la pénétration de l'ion C^{+++} dans l'ion N^{---} .

Nous sommes d'accord avec Mumford et Philips (24) pour attribuer un rayon différent (et par suite un parachor différent) aux différentes sortes d'hydrogène; il s'agit d'ions H^- et H^+ et l'ion H^+ a un rayon variable avec les composés où il se trouve lié, parce qu'il pénètre à l'intérieur des ions négatifs. Mais nous ne pensons pas qu'il soit nécessaire, comme l'ont indiqué Mumford et Philips d'utiliser deux sortes de parachors (ioniques pour les composés ioniques) puisqu'on peut concevoir la représentation ionique des composés organiques; mais on sera peut-être amené à attribuer à un même élément plusieurs parachors s'il peut se rencontrer sous la forme d'ions de charges différentes.

Pour l'hydrogène, en particulier, Mumford et Philips, examinant les parachors de séries d'alcools, d'acides, d'amines et d'amides indiquent que « le volume d'un atome d'hydrogène en combinaison avec l'azote est plus petit (12,5) que quand il est associé au carbone (15,4) et encore plus petit quand il est uni à l'oxygène (10,0) ». Nous avons vu en particulier que dans les amines on doit considérer deux sortes d'hydrogène (H^+ et H^-).

Il faut remarquer qu'en chimie organique, les parachors spécifiques ont des valeurs voisines, ce qui explique l'additivité des parachors; au contraire, dans les corps minéraux, les parachors spécifiques ou constantes de famille étant différents, l'additivité des parachors est moins rigoureuse.

Voici les parachors de quelques familles :

Parachors spécifiques de carbures saturés : éthane 8,9; propane 9,1; *n*-butane 9,2; *n*-hexane 9,4.

Parachors spécifiques de dérivés halogénés de carbures saturés : CCl_4 9,2; CCl_3 9,2; CH_2Cl_2 8,9; CHCl_2Br 9,1; CHBr_3 9,0; $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ 9,4; CH_3CHCl_2 9,4; $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$ 9,3; $(\text{CHCl}_2)_2$ 9,3.

Parachors spécifiques des nitriles et des carbylamines de la série aliphatique : 9,6.

Éthers thiocyaniques : 10,7.

Oxyde et sulfure d'éthyle : 9,3.

Sulfate d'éthyle et de méthyle : 10,9.

Amines : 7,2, 7,5, 7,8, 7,9.

Les valeurs voisines des parachors spécifiques expliquent l'additivité des parachors atomiques de Sugden. Il serait cependant prématuré de faire une discussion générale sur la relation entre les parachors atomiques de Sugden et les rayons ioniques; il est préférable d'étudier d'autres composés organiques en particulier ceux qui renferment une liaison multiple ou les dérivés aromatiques. Remarquons

cependant que les parachors atomiques de Sugden pour les halogènes conduiraient en adoptant pour parachor spécifique 9,2, aux rayons ioniques suivants : Cl^- 1,81 Å; Br^- 1,95 Å; I^- 2,15 Å (les rayons de Goldschmidt ayant pour valeur 1,81 Å; 1,95 Å; 2,20 Å).

Remarque. — On peut imaginer une nouvelle méthode de calcul des rayons ioniques qui repose sur les deux principes énoncés plus haut. Le point de départ est que la molécule de méthane est sphérique et qu'elle est formée par un ion C^{+++} et 4 ions H^- (cette constitution étant suggérée par les propriétés chimiques), le volume de l'ion carbone est négligeable par rapport à celui des 4 ions H^- . On calcule ainsi le rayon de l'ion H^- , puis dans les composés halogénés (organiques) on calcule de proche en proche le rayon des différents halogènes. Cette méthode sera développée prochainement.

Conclusion générale. — Les résultats obtenus par la nouvelle interprétation des parachors conduisent à représenter les molécules minérales et organiques par des ions. Cette interprétation est confirmée par les rayons X pour le méthane et l'acide chlorhydrique; on admet une très grande déformation des ions ou une pénétration d'un ion dans un autre. Cette déformation permet de concilier ou du moins de ne pas soulever d'objection contre les théories de covalence introduites en chimie organique. La déformation des ions facilite la « mise en commun » ou l'association d'électrons. Cette théorie ionique en chimie organique qui pourra heurter les idées admises couramment (l'idée d'ion étant associée à celle de conductibilité) a l'avantage de montrer que les différentes molécules n'ont pas entre elles des différences fondamentales; certains cristaux sont d'ailleurs formés d'ions bien qu'ils ne soient pas conducteurs (25).

(1) LOWRY. Conférence. Sur les nouveaux aspects de la théorie de la valence. *Bull. Soc. Chim.*, juillet 1924, 4^e série, n° 7. — (2) V. HENRI, Structure des molécules, 1925, Hermann. — (3) VLÈS, Introduction à la chimie biologique, fascicule premier. *Analyse spectrale, photochimie*, p. 32, Vigot, frères. — (4) BRODE, *Chemical spectroscopy*, 1939. — (5) PASCAL, *Traité de Grignard*, t. 2, p. 529. — (6) FAJANS, *Science*, 1930, 62, 107. — (7) TRICHÉ, Application du parachor à la classification des composés ioniques. Étude des acides halogénés. *Bull. Soc. Chim.*, 1944. — (8) VAN ARKEL et DE BOER, *La valence et l'électrostatique*, Paris, Alcan, 1931, 99, 333. — (9) MOOY, Structure cristalline du méthane. *Proc. K. Akad. Wetensk.*, Amsterdam, 1931, 34, 550-553. — (10) VEITH et SCHRÖDER, Diagramme de points de fusion de gaz condensés, *Z. physikal. chem.*, 1937, 179, 16-22. — (11) DÉLÉPINE, Établissement des formules de constitution. *Traité de Grignard*, t. 1, p. 913. — (12) Voir PASCAL, Parachor et constitution chimique. *Traité de Grignard*, t. 2, p. 592. — (13) SUGDEN, Relation entre la tension superficielle, la densité et la composition chimique. *J. Soc. Chim.*, 1924, 125, p. 1177. — (14) LINDEMANN et WIEGREBE, constitution de composés ayant un carbone « biva- lent ». *Ber.*, 1930, 62 B, 1650-1657. — (15) HAMMICK, RANDAL, NEW, SIDWICK et SUTTON, *J. Soc. Chem.*, 1930, p. 1876-1887. Structure des carbylaminés et autres composés du carbone bivalent. — (16) NATTA et PASSERINI, Structure des cyanures alcalins et leur isomorphisme avec les halogénures. *Gazzetta*, 1931, 61, 191-215. — (17) VERWEEL et BYVOET, La structure cristalline du cyanure de sodium, *Z. Krist.*, 1938, 100, 201-207. — (18) C. PRÉVOST, Structure électronique et valence. *Bull. Soc. Chim.*, 1935, p. 1115. — (19) DARMOIS, *L'état liquide de la matière*, Albin-Michel, 1943, p. 115. — (20) TRICHÉ, *C. R.*, 1944. — (21) TCHAKIRIAN, Contribution à la chimie du germanium. Essai d'unification des théories de la chimie organique et de la chimie minérale. *Annales de chimie*, 1939, série 11, 12, 415. — (22) G. URBAIN, *La symbolique chimique*, Hermann et Cie, 1933. — (23) TIAN et GAND, *C. R.*, 1937, 204, 1811. — (24) MUMFORD et PHILIPS, L'évaluation et l'interprétation des parachors, *J. Chem. Soc.*, 1929, p. 2112. — (25) DARMOIS, *Leçons sur la conductibilité des électrolytes*, Vuibert, 1929, p. 141.

N° 32. — Sur une nouvelle méthode très simple et très rapide de recherche et de semi-microdosage des halogènes, du soufre et de l'arsenic; par M. A. M. FLEURET (29.6.44).

Par oxydation destructive de la matière par voie sèche à basse température (*) par le nitrate d'argent fondu.

La présente méthode est basée sur l'observation suivante: à la température de fusion du nitrate d'argent les substances organiques soumises à son contact subissent une oxydation destructive allant souvent jusqu'à l'ignition, d'autre part ce sel à la température de fusion étant ionisé, il fixe instantanément les halogènes, le soufre et l'arsenic, sous forme d'halogénures, de sulfure, d'arséniate.

Contrairement à la classique méthode de Carius, l'opération s'effectue sans pression et presque instantanément.

Cette méthode ne peut s'appliquer quantitativement qu'aux corps solides à la température ambiante et aux liquides ayant une très faible tension de vapeur et un haut point d'ébullition.

Il suffit de faire jouer les différences de solubilité des sels halogénés d'argent,

du sulfure et de l'arséniate en présence d'ammoniaque, d'acide nitrique, d'acide acétique et de cyanure de potassium, pour isoler tout à tour les chlorures et bromures soit l'iodure, soit le sulfure, soit l'arséniate d'avec l'oxyde d'argent ou l'argent métallique formé dans la réaction.

Cette singulière méthode permet donc non seulement de caractériser, mais aussi de doser très rapidement Cl et Br, I, S et As, éventuellement F ce sur une prise de matières de l'ordre de grandeur de quelques centigrammes selon la proportion d'éléments à doser.

Application qualitative.

Mode opératoire. — Si la matière est solide on la broie finement et on la mélange au nitrate d'argent broyé à part.

Si la matière est liquide on la place dans une micro-ampoule non fermée, pointe en bas ouverte, le nitrate étant déjà placé.

Dans les deux cas 3 g de nitrate d'argent suffisent, ce sel est placé dans un petit tube à essai de 10 × 120, lui-même placé dans un tube à essais plus gros vide, servant de bain d'air et de protection.

L'ensemble est suspendu par une pince dans un bain de paraffine ou d'acide sulfurique porté à 225° environ. (Le nitrate doit être porté à 215° C environ.)

Instantanément ou quelques minutes après la fusion du nitrate, la réaction se déclanche plus ou moins vive et va souvent jusqu'à l'ignition, sans projection ni explosion si l'on a eu soin de ne pas additionner plus de dix mg de substances à la fois, néanmoins par précaution on opère sous une sorbonne fermée.

On maintient le tube encore 10 à 12 minutes à la température du bain, si l'on estime la quantité insuffisante. après refroidissement, on ajoute à nouveau 10 mg de substance et on recommence l'opération.

Lorsque la réaction est terminée on retire le tube, laisse refroidir et dissout tout son contenu dans l'eau distillée chaude, fait passer dans un petit becher, lave et rince.

On note la couleur du précipité.

Blanc : on suppose chlorure on identifie selon les méthodes connues.

Jaune : on suppose iodure, il est alors insoluble dans l'ammoniaque concentré.

Blanc ou jaune souillé de noir, il faut alors dissoudre dans l'ammoniaque concentré l'oxyde (noir) le bromure, ou le chlorure se dissolvent, une addition d'acide nitrique N les fait réapparaître moins l'oxyde.

Si le précipité est resté noir, il faut supposer : sulfure, on le dissout dans quelques gouttes de solution concentrée de cyanure de potassium, puis opérant sous la hotte on fait réapparaître le sulfure noir par addition d'acide acétique.

Un précipité rouge fait présumer l'arséniate, si la couleur n'est pas franche, il est mélangé de blanc ou de noir : on ajoute de l'acide acétique, le rouge disparaît il reste un précipité noir ou blanc que l'on caractérise comme précédemment

Application quantitative.

On opère de même, mais on ajoute plusieurs fois 10 mg, de substance, en attendant chaque fois la fin de la réaction, on est parfois obligé d'employer jusqu'à 100 mg de substance si le corps à doser est en faible proportions.

La présente communication est présentée sous forme de note, et non de mémoire, car l'auteur n'a pas le temps matériel, ni la possibilité d'effectuer des essais systématiques sur une quantité importante de corps variés, étude qui reste à faire, il ne fait que signaler la méthode quantitative, qui au point de vue qualitatif s'est montrée satisfaisante.

Les analyses quantitatives ayant été très limitées, elles ne figurent que pour mémoire :

$(\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_n\text{S}$	Calculé S 20,16	Cl 44,60	Trouvé S 19,38	Cl 44,80
$\text{CH}_2 > \text{C} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \end{smallmatrix} \text{CH} \cdot \text{Br}$	Calculé Br 36,51		Trouvé Br 36,22	
$\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Cl} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2$	Calculé Cl 19,82		Trouvé Cl 19,07	
$\text{HS} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO} \cdot \text{H} \cdot \text{HCl}$	Calculé S 20,34	Cl 22,50	Trouvé S 19,07	Cl 21,22

(*) On connaissait déjà une méthode de détection des mêmes éléments dans les substances organiques par voie sèche mais à haute température par fusion avec des métaux alcalins, méthode due à LASSAIGNE, C. R., 1843, 16, 387, perfectionnée par KEHRER, Ber., 1902, 35, 2523 et par CASTELLANE, Gazz. chim. ital., 1904, 34, 357.

**N° 33. — Sur les stilliréactions de l'antimoine;
par M. Raymond DELABY et M^{lle} Madeleine LIÉVIN (1.10.44).**

En 1935, l'Union Internationale de Chimie se préoccupa d'établir une sélection parmi les réactifs utilisés en analyse minérale.

Dès 1938, fut dressée la liste des nombreux réactifs proposés pendant la période allant de la fin de 1910 à la fin de 1936; sous forme de tableaux (1) sont consignés: les types de réaction, leur mode d'exécution, leur sensibilité et leur spécificité. Dans ce premier tri, à dessein très large, sont déjà éliminés, sauf quelques exceptions, les réactifs de groupes, de même que ceux dont l'inaptitude est manifeste. Au contraire, sont retenus d'autres réactifs susceptibles de donner des résultats plus favorables.

Un examen plus approfondi devait s'ensuivre comportant leur étude critique et une vérification expérimentale des réactions finalement retenues. Cet examen a été réparti entre un plus grand nombre de collaborateurs et l'un de nous fut chargé du choix des stilliréactions de l'antimoine, de l'arsenic et de l'étain. Il s'assura du concours de Madeleine Liévin pour l'antimoine, objet de ce premier mémoire, de Pierre Ferrand pour l'arsenic et de Jacques Lozé pour l'étain. La bibliographie a été complétée de 1936 à la fin de 1939 au moyen des périodiques habituels de documentation. La publication de ces mémoires a été différée jusqu'à ce moment en raison des difficultés d'impression durant l'occupation.

Principes du choix des réactions.

Dans la discrimination que nous avons été amenés à faire parmi les nombreuses réactions inscrites au répertoire publié par l'Union internationale de Chimie (1) (aussi bien pour l'antimoine que pour l'arsenic et l'étain), nous avons été principalement guidés par deux considérations: la sensibilité et la spécificité, ou à défaut la sélectivité. Inutile d'insister sur le premier de ces facteurs dont on conçoit toute l'importance quand il s'agit de déceler des quantités très petites de substances. D'autre part, l'étude de la spécificité et de la sélectivité est faite de l'examen des perturbations ou, selon l'expression anglaise, des « interférences » produites par les autres ions sur les réactions de l'ion considéré. Un réactif est spécifique s'il caractérise un seul ion; il est sélectif, selon la terminologie adoptée par l'Union internationale de Chimie, s'il permet l'isolement d'un nombre restreint d'ions, mais facilement séparables les uns des autres par les méthodes d'analyse systématique. La spécificité, qualité idéale, est rare et l'on y supplée par l'emploi des réactifs sélectifs qui apportent déjà une simplification dans la séparation dichotomique des ions. Or une des tendances de l'analyse est de réduire le plus possible les divisions en groupe par précipitations, méthodes longues, inélégantes, et sujettes même à des erreurs par suite de co- ou de post-précipitations. Ce bref rappel suffit à souligner l'importance du facteur spécificité.

Ce choix bibliographique étant établi, nous avons procédé à une nouvelle sélection, motivée cette fois par l'étude expérimentale des réactifs retenus. Sont intervenues d'abord dans ce tri, la sensibilité et la spécificité que nous avons déterminées ou simplement vérifiées, parfois améliorées. Relativement à la sensibilité, nos résultats sont exprimés selon les termes généralement adoptés à présent: perceptibilité limite (P. L.) et concentration limite (C. L.), soit respectivement la sensibilité absolue et la sensibilité relative (2). A propos de la spécificité, il est essentiel de définir la zone plus ou moins limitée de pH dans laquelle l'ion considéré est caractérisable, alors que d'autres réagissent à un pH différent: on en verra un exemple frappant avec la fluorone, réactif de l'antimoine. Secondairement, nous avons considéré: la nature du réactif, sa facilité ou sa difficulté de préparation et de conservation; la caractérisation de l'ion sous des valences différentes; les modes opératoires préconisés, en tube, sur plaque à godets, sur papier-filtre, au microscope, de façon à utiliser si possible des techniques différentes à partir de la même prise d'essai. Accessoirement enfin, et bien que nos recherches aient eu un but qualitatif, nous avons retenu, le cas échéant, l'éventualité d'une application quantitative.

Sélection bibliographique des stilliréactions de l'antimoine.

Les divers réactifs proposés pour la caractérisation de l'antimoine peuvent être ainsi groupés, d'après le type de réactions qu'ils permettent de réaliser (3):

Formation d'iodure antimonieux:

action de l'iode ou de l'iodure de potassium en milieu acide (1H) sur Sb^{III} ou Sb^V.

Oxydation:

a) l'antimoine est oxydé quelle que soit la valence: soit par le peroxyde de sodium en pyroantimoniate alcalin, soit par le thiosulfate de sodium en oxysulfure d'antimoine vermillon.

b) l'antimoine pentavalent est l'oxydant: en solution chlorhydrique, il agit sur la rhodamine B (tétréthyl rhodamine).

Réduction :

a) la solution neutre d'antimoine est réduite par l'hydrosulfite de sodium : le métalloïde précipite en brun.

b) l'antimoine trivalent est le réducteur : il transforme l'acide phosphomolybdique en bleu de molybdène, soluble dans l'alcool amylique.

Formation de complexes :

a) *minéraux* : avec les chlorures ou iodures alcalins (Sb^{III}); avec l'iodure de potassium et le chlorure d'or (Sb^{III}); avec le réactif de Nessler (H_2Sb).

b) *organiques* : formation de sels doubles ou complexes de bases (antipyrine, hexaméthylène tétramine, alcaloïdes etc.) en présence d'iodure de potassium (Sb^{III} plus particulièrement); formation de complexes internes avec substitution de l'hydrogène par l'hydroxyle d'une substance phénolique (pyrogallol, une fluorone hydroxylée) ou dans le sulfhydryle d'un mercaptan (β -aminonaphtalide de l'acide thioglycolique ou thionalide) ou enfin, soit dans un NH_2 , soit dans un NH d'une combinaison azotée (*o*-phénylènebiguanide, thiodiphénylcarbazine).

Appliquant à la sélection les principes indiqués dans le paragraphe précédent, nous avons éliminé :

1° *parce qu'ils ne sont ni spécifiques, ni sensibles*, les réactifs suivants : acide iodhydrique, hydrosulfite de sodium, certaines des bases organiques en présence d'iodure de potassium, l'*o*-phénylène biguanide, la thiodiphénylcarbazine;

2° *parce qu'ils sont trop peu spécifiques* : les chlorures et iodures alcalins, la plupart des bases organiques, la thionalide;

3° *parce qu'il est trop peu sensible* : le peroxyde de sodium. Nous avons d'abord pensé retenir ce réactif à cause de sa spécificité, mais à la limite de perceptibilité de cette réaction, les cristaux observés ne sont plus les cristaux typiques en forme de lentilles, mais des hexagones non caractéristiques ce qui diminue encore la sensibilité.

Il reste donc les réactifs suivants qui paraissent être les plus satisfaisants :

1° *Thiosulfate de sodium* : sensible et sinon spécifique, du moins sélectif, son emploi n'ayant été envisagé qu'après séparation des sulfures.

2° *Rhodamine B* : réaction élégante, extrêmement sensible, spécifique vis-à-vis des cations mais irréalisable en liqueur primitive à cause de l'action des anions oxydants sur ce colorant.

3° *Antipyrine et pyridine* : bien que leur spécificité soit presque nulle, ces bases méritent d'être retenues, la première parce que c'est un réactif simple, de bonne conservation et qui permet la distinction entre Sb et Sn, la seconde parce qu'elle donne lieu à un dosage volumétrique. Toutes deux sont suffisamment sensibles.

4° *Pyrogallol* : sensibilité suffisante, spécificité presque absolue puisque pratiquement seul le bismuth réagit.

5° *Méthyl-9 trihydroxy-2.3.7 fluorone-6* : réaction extrêmement sensible qui n'est donnée à $\text{pH} = 4$ que par des ions peu courants en analyse. Le réactif n'est pas encore commercial, mais sa préparation est facilement réalisable.

A ces réactions, nous en ajouterons encore deux autres moins satisfaisantes mais qui semblent mériter une étude plus approfondie. Ce sont :

6° *Acide phosphomolybdique* : réactif peu spécifique (coloration par tous les réducteurs) mais sensible et sélectif dans le groupe II de nos tableaux habituels d'analyse dichotomique (sulfures solubles dans $\text{S}_2(\text{NH}_4)_2$) puisqu'à ce stade, l'étain est sous la forme stannique (voir R. Delaby et J. A. Gautier (2), page 167).

7° *Chlorure de sodium* qui, d'après les auteurs, donnerait avec l'antimoine et l'étain des sels doubles cristallisés très facilement différenciables. Il sera bon de vérifier si les cristaux auront encore le même aspect en variant les conditions expérimentales, notamment par l'introduction d'autres ions.

Résumons, ci-après, les indications recueillies dans la lecture des mémoires originaux que nous avons consultés :

Oxydation ..	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Thiosulfate} \\ \text{de sodium} \\ \\ \text{Rhodamine B} \end{array} \right.$	$\text{Sb}^{\text{III}} \text{ ou } \text{V} \rightarrow \text{OS}_2\text{Sb}_2$, oxysulfure vermillon en tube à essai ou sur verre de montre P. L. 4 γ C. L. 1 : 250.000 Gênants : Sn (concentré), Cu
		$\text{Sb}^{\text{V}} \rightarrow$ coloration violette godet 0,5 γ 1 : 100.000 Hg, Bi, oxydants
Réduction ..	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Acide} \\ \text{phosphomolybdique} \end{array} \right.$	$\text{Sb}^{\text{III}} \rightarrow$ bleu de molybdène sur papier filtre 0,2 γ 1 : 250.000 Réducteurs

Complexes ..	Chlorure de sodium	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Sb}^{\text{III}} \rightarrow \text{chlorure double en forme de croix au microscope} \\ 60 \gamma \\ \text{Sn} \end{array} \right.$
	Antipyrine + IK et éventuellement Pyridine + IK	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Sb}^{\text{III}} \rightarrow \text{iodostibinate jaune} \\ \text{Sb}^{\text{V}} \rightarrow \text{periodure de base brun sur papier filtre} \\ 1: 40.000 \text{ (Antipyrine)} \quad 1: 155.000 \text{ (Pyridine).} \\ \text{Nombreux ions gênants. Colorimétrie possible.} \end{array} \right.$
	Pyrogallol	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Sb}^{\text{III}} \text{ ou émétique} \rightarrow \text{complexe interne incolore au microscope} \\ 23 \gamma \quad 1: 217.400 \\ \text{Bi. Gravimétrie possible} \end{array} \right.$
	Méthyl-9 trihydroxy-2.3.7 fluorone-6	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Sb}^{\text{III}} \text{ ou V} \rightarrow \text{complexe interne rouge en godet: } 0,2 \gamma \quad 1: 10^3 \\ \text{sur papier filtre: } 0,8 \gamma \quad 1: 10^3 \\ \text{à pH} = 4: \text{Ti}^{\text{III}}, \text{Cr}^{\text{II}}, \text{Ce}^{\text{IV}}, \text{Ge}^{\text{IV}}, \text{V}, \text{Mo}^{\text{III}}, \text{W}^{\text{III}}, \text{U} \end{array} \right.$

On constate que non seulement ces réactions répondent dans l'ensemble aux conditions de spécificité et de sensibilité exigées, mais encore que les deux valences de l'antimoine sont représentées: trois réactions conviennent aussi bien à l'ion au minimum ou au maximum, quatre sont réalisables avec Sb^{II} , et même avec l'émétique, une avec Sb^{V} . Il y a, d'autre part, une bonne répartition quant au type de réaction: deux sont des réactions d'oxydation (l'antimoine étant oxydé dans l'une et, au contraire, l'oxydant dans l'autre), l'une est une réaction de réduction et quatre sont dues à la formation de complexes. La diversité se retrouve encore dans le mode opératoire: deux sont effectuées sur lame de microscope, trois sur papier filtre, deux sur godets et une sur verre de montre ou en tube à essais. Enfin, deux de ces réactions peuvent être appliquées quantitativement, l'une pondéralement et l'autre colorimétriquement.

Étude expérimentale des stilliréactions choisies.

Les matières premières employées furent: le trichlorure d'antimoine et l'antimoniotartrate de potassium Analar B. D. H., le pentachlorure d'antimoine B. D. H. Ces produits répondaient aux essais de pureté exigés par « Analar Standards for Laboratory chemical » et la volumétrie à l'iode a donné 99,9 0/0 pour le trichlorure, 99 0/0 pour l'émétique.

Les solutions mères étaient à 1 g de Sb par litre pour le trichlorure (1,955 g de sel dans ClH sensiblement 2 N qui empêche l'hydrolyse) et pour l'émétique (2,641 g de complexe anhydre). A cause des difficultés de manipulation de pentachlorure, nous avons préparé une solution chlorhydrique de titre quelconque; le dosage gravimétrique à l'état de trisulfure selon Wortmann et Metzel (4) a donné 0,236 g de Sb par litre, soit 1,8 γ par goutte normale; la solution a été ramenée au titre de 1 γ par goutte.

Dans l'examen de la spécificité, nous avons utilisé: des chlorures ou nitrates, rarement des sulfates pour les cations, des sels alcalins pour les anions, les uns et les autres à la concentration de 0,1 M, soit 200 à 1.000 γ d'ion par goutte normale.

Cette étude n'est pour certains réactifs qu'une répétition des résultats antérieurement publiés. Pour d'autres, nous avons déterminé certaines données qui n'avaient pas été précisées jusqu'ici ou dont l'étude nous a semblé incomplète. Nous nous bornerons à indiquer ici les résultats dans le même ordre que dans le tableau précédent, renvoyant pour les détails au travail de l'un de nous (3).

1° *Thiosulfate de sodium.* — Nous confirmons que la réaction est masquée par trop d'ions pour permettre une caractérisation en liqueur primitive. Et même après traitement de celle-ci par SH_2 et $\text{S}_2(\text{NH}_4)_2$, l'antimoine ne peut être décelé sur la solution obtenue, ce qui diminue beaucoup son intérêt. La technique de Gutzeit nous a paru la meilleure. En employant une capsule de porcelaine au lieu du verre de montre, on augmente encore la visibilité (P. L. 2 γ ; C. L. 1: 25.000). Nous précisons aussi que la réaction doit être effectuée à $\text{pH} = 2$.

2° *Rhodamine B.* — La réaction d'E. griwe a été étudiée en se servant indifféremment du colorant B. D. H. (dérivé tétraméthylé) ou de celui de la Société des Matières colorantes de Saint-Denis (dérivé tétraéthylé), la solution étant préparée selon la formule de Van Nieuwenburg. La seule différence que nous ayons parfois observée est la plus grande sensibilité du produit B. D. H. aux oxydants, en particulier au nitrite de sodium utilisé pour convertir Sb^{III} en Sb^{V} .

Il est mieux d'opérer en godet qu'en tube; sur papier filtre, même en absence d'antimoine, on obtient toujours une coloration mauve due à l'extrême oxydabilité de la rhodamine. Une goutte de solution antimonieuse est traitée par une trace de nitrite de sodium; après quelques secondes, le dégagement gazeux étant terminé, une fraction de la goutte de solution antimonique ainsi obtenue est mélangée à une goutte de réactif. La coloration orange (C. C. 176) (5) de la rhodamine vire au violet (C. C. 648). On compare à un témoin ne contenant pas d'antimoine et dont la couleur ne doit pas changer. Cependant, *après quelques minutes*, on observe une légère coloration lilas (C. C. 650) de ce témoin qui s'accroît peu à peu et qui est due à l'oxydation du colorant par le nitrite. Avec une plus grande quantité de nitrite, la coloration du témoin est plus foncée et presque instantanée.

L'excès d'oxydant peut donc être une cause d'erreur. Pour obtenir une réaction nette, on emploiera 0,5 à 1 mg de nitrite, limite extrême et l'essai sera toujours couplé avec un témoin dans lequel on aura introduit la même quantité de nitrite.

La destruction du nitrite en excès par l'urée en milieu acétique ou par l'azoture de sodium en milieu chlorhydrique ne nous a pas donné de résultats satisfaisants: ou l'excès d'oxydant n'est pas totalement détruit, ou plus généralement il reste un excès d'urée ou d'azoture qui donne des colorations atténuées cyclamen (C. C. 716 ou 717) moins franches. Le mieux est de chasser l'acide nitreux par ébullition, ce qui oblige à opérer dans une capsule de porcelaine. La caractérisation est effectuée après refroidissement. Le témoin n'accuse alors pas de changement de coloration, du moins pas avant 5 à 10 minutes.

L'emploi d'une dizaine d'autres oxydants en lieu et place du nitrite s'est révélé fâcheux.

Nous confirmons les résultats des études antérieures (Feigl; Eegriwe, Grosset) concernant la sensibilité et la spécificité. Non réalisable en liqueur primitive, cette réaction facile, rapide, élégante et très sensible est suffisamment sélective pour être effectuée directement sur la solution des sulfosels décomposés par ClH .

3° Acide phosphomolybdique. — Nous avons employé une solution à 5 0/0 de cet acide pur R. P. En tube à essais et à chaud nous obtenons P. L. 1 γ et C. L. 1 : 10⁶; à froid, dans un godet la réaction est moins sensible, 5 γ et 1 : 10.000, tandis qu'à chaud, en capsule de porcelaine (1 goutte de solution antimonieuse et 1 goutte de réactif) la sensibilité est considérable 0,05 γ et 1 : 10⁶, la coloration bleue étant (C. C. 462-463); nous retrouvons les chiffres de Feigl et Neuber en opérant sur papier-filtre.

La réaction a lieu pour $\text{pH} = 1$ à 6; elle est également donnée par l'émétique. Malgré sa sensibilité nous ne l'avons pas retenue: elle n'est pas spécifique, n'est même sélective dans le groupe II, As^{III} donnant une très légère coloration bleue. Elle ne peut servir qu'à différencier Sb de Sn, lorsque ce dernier est à l'état stannique ce qui se produit après passage par les sulfosels.

4° Chlorure de sodium. — Cette réaction microcristalline est réalisée en évaporant sur lame de verre le mélange d'une goutte de solution d'antimoine — Sb^{III} ou V et l'émétique — et d'une goutte de solution de ClNa à 17 g par litre. Les cristaux du chlorure complexe seraient en forme de croix avec Sb et en étoiles à 6 branches avec Sn.

Nous n'avons pas toujours observé une différence aussi nette, mais le plus souvent les deux formes de cristaux aussi bien avec Sb qu'avec Sn. De plus, la nature des cristaux nous a semblé variable suivant les conditions expérimentales. Pour obtenir les cristaux typiques signalés par Orthodesca et Ressay, nous avons montré que si la valence de Sb importe peu, il faut que la concentration de Sb soit assez élevée par rapport à celle du chlorure alcalin et que l'acidité du milieu soit au moins égale à $\text{pH} = 1$; en outre, l'évaporation doit être faite à chauffage très modéré, jusqu'à formation d'une pellicule au bord de la goutte.

Nous n'avons pas fait une étude aussi complète avec l'étain; cependant il est certain que cet élément ne donne pas exclusivement des étoiles à 6 branches, mais le plus souvent les deux formes de cristaux. D'autre part, avec de nombreux ions (Hg , Tl , As , Bi , Cd , Fe , Al , Cr , Ce , Ti , Mn , Ni , Co), nous retrouvons les gros cristaux à 4 et 6 branches profondément découpées en feuilles de fougère que nous avons déjà observés avec Sb et Sn, sinon toute une série de formes intermédiaires entre les deux types de cristaux à branches entières ou découpées. Tout ceci peut aboutir à des confusions et la spécificité doit être considérée comme nulle.

5° Antipyrine et iodure de potassium. — Avec le réactif de Caille et Viel (antipyrine 1 g, iodure 2 g, eau Q. S. pour 30 cm³) il se forme un iodostibinate d'antipyrine jaune (C. C. 256) avec Sb^{III} ou l'émétique et un périodure d'antipyrine brun avec Sb^{V} . Si l'on opère sur une solution antimonique avec un réactif formolé, Sb^{V} est réduit en Sb^{III} et c'est le précipité jaune qui se forme.

L'acidité doit être au moins égale à $\text{pH} = 2$ sans toutefois dépasser une concentration supérieure à 5 N.

De nombreux ions métalliques donnent des précipités analogues jaunes ou bruns

Si Sb^V est en présence d'un seul autre ion, il est possible de procéder à une diffusion fractionnée sur papier-filtre, mais avec plusieurs ions les zones insont suffisamment nettes pour une caractérisation rigoureuse. Aussi malgré sa sensibilité, cette réaction ne peut être retenue : elle ne peut être utile qu'après séparation des sulfosels dans l'analyse dichotomique.

Comme on pouvait le prévoir, la substitution de la pyridine à l'antipyrine n'améliore aucunement la spécificité, et la sensibilité est beaucoup moins bonne. Il en est de même avec le pyramidon. Avec l'acide picrolonique on gagne un peu en spécificité, mais la sensibilité est moins bonne et la préparation du réactif est plus compliquée. Ces modifications sont à déconseiller.

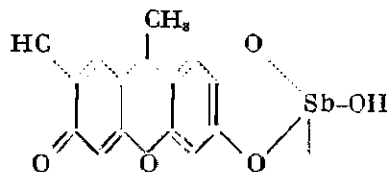
6° *Pyrogallol*. — Ce polyphénol fournit avec Sb^{III} ou l'émétique, à l'exclusion de Sb^V , un complexe interne microcristallin moiré. Le pyrocatechol également préconisé est insuffisamment sensible pour une stilliréaction.

Après évaporation sur la lame, on observe au microscope les cristaux angulaires du complexe en forme de fer de lance à une extrémité et de longues aiguilles de pyrogallol non combiné.

Nous avons précisé que l'optimum de la réaction se place pour une acidité comprise entre 0,1 et 0,05 N; cette très faible marge rend la réalisation assez délicate : P. L. 5 γ ; C. L. 1 : 10.000.

Seuls le bismuth et le titane produisent des précipités cristallins en plaques rectangulaires ou hexagonales pour le premier, en forme de croix ou de plaques également rectangulaires pour le second. De plus, le bismuth ne réagit qu'en milieu neutre. Cependant la réaction de l'antimoine peut être masquée par trop de précipitations ou de colorations dues à l'action réductrice du pyrogallol pour qu'elle puisse être effectuée en liqueur primitive.

7° *Méthyl-9 trihydroxy-2.3.7 fluorone-6*. — Cette fluorone, en solution alcoolique légèrement sulfurique, produit avec une solution chlorhydrique et tartrique, et à $pH = 4$, d'antimoine tri ou pentavalent, un précipité rouge auquel on attribue (6) la formule :



sans certitude toutefois quant à l'emplacement de la coordinence.

Le réactif est une solution alcoolique (90°) saturée : sensiblement 0,5 0/0 de la fluorone. Nos essais ont été effectués avec le colorant que nous avons préparé selon les indications de Duckert (6) et avec le produit qu'a bien voulu nous faire parvenir ultérieurement le professeur Wenger; les résultats furent concordants.

La réaction donne en godet un précipité rouge (C. C. 167) et, sur papier filtre une coloration rose (C. C. 145), le pH le plus favorable étant compris entre 2 et 4.

Nous confirmons les résultats du laboratoire de Genève. A $pH = 4$ peu de cations réagissent : ce sont Mo, W et V dont les complexes sont jaune foncé à rouge orangé. D'ailleurs, en milieu chlorhydrique Mo_2O_5 et W_2O_5 sont insolubles ou, par hydrolyse, les anhydrides MoO_3 , WO_3 et VO_3 sont également insolubles, donc éliminables par filtration. Ce et Ge tétravalents ne peuvent coexister avec Sb^{III} et ils ne réagissent pas à leur valence inférieure. De même Cr^{II} donnant une coloration n'est pas à envisager en milieu chlorhydrique. Enfin, Ti au contraire ne réagit qu'à sa valence inférieure : il pourra donc être éliminé par oxydation (O_2H_2).

Il résulte de ceci qu'à défaut de spécificité absolue la réaction à la fluorone peut être considérée comme très sélective, si elle est effectuée en milieu chlorhydrique à $pH < 4$ et après réduction de l'antimoine à son état trivalent. Si la présence d'une trop grande quantité de fer est gênante, cet ion sera facilement masqué par l'acide phosphorique ou le fluorure de sodium. Extrêmement sensible, elle nous paraît être une des meilleures parmi celles que nous avons examinées.

Note sur la caractérisation de Sb sous forme de SbH_3 . — Il est certain que l'isolement des différents ions sous forme de composés volatils est une des voies les plus élégantes et les plus pratiques de l'analyse; les composés antimonisés le transformant facilement en hydrure, nous avons essayé, en dehors de son action réductrice bien connue, très sensible mais non spécifique sur NO_3Ag , Cl_2Hg , Cl_2Au , son comportement sur les nouveaux réactifs des ions Sb^{III} et Sb^V , notamment la rhodamine et la fluorone.

Aucune coloration ne se produit avec ce dernier réactif, tandis qu'on constate une faible coloration mauve (C. C. 750) de la rhodamine, lorsqu'on fait dégager SbH_3 dans une goutte de ClH à laquelle on ajoute ensuite une trace de nitrite de sodium et que l'on met alors en contact avec une goutte de réactif. La sensibilité est considérablement diminuée (P. L. 500 γ ; C. L. 1 : 1.000), mais pratiquement la

réaction est spécifique; seule, la présence de l'ion NO_3 est gênante et nous avons attiré l'attention plus haut sur ce point.

Plus commodément sur papier-filtre — non utilisable avec la rhodamine qui même en l'absence d'antimoine se colore toujours en mauve à cause de l'extrême oxydabilité du colorant — nous obtenons la tache jaune (C. C. 319) d'iodostibinate d'antipyrine. Il suffit de dégager SbH_3 à travers un morceau de papier-filtre mouillé par le réactif antipyrine + IK et par une ou deux gouttes de solution acide pour amener au pH optimum. La réaction est spécifique: aucune interférence n'a été constatée en présence de AsH_3 , PH_3 , CO_2 , SO_2 , SH_2 , NO_2H , CNH , H_2CO_3 , $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$. Par contre, la sensibilité n'est que de 50 γ pour P. L. et 1 : 2.000 pour C. L.

Conclusions.

Aucun des réactifs proposés jusqu'ici pour identifier l'antimoine en solution me semble parfait. Si la plupart sont suffisamment sensibles pour la stillanalyse, ils pèchent généralement par leur manque de spécificité et même souvent de sélectivité. Cependant, deux de ces réactifs peuvent être spécialement mentionnés; ce sont: la rhodamine B et la méthyl-9 trihydroxy-2.3.7 fluorone-6. Ces composés se prêtent particulièrement bien à des stillréactions colorées, le premier sur godet, le second à la fois sur godet et sur papier filtre. Tous deux présentent une excellente sensibilité et une sélectivité suffisante pour permettre une légère simplification dans la séparation systématique à l'aide de l'hydrogène sulfuré.

Après élimination des ions précipitables par l'acide chlorhydrique (Ag , Hg^+ , Pb , Ti) et le traitement par l'hydrogène sulfuré puis par le polysulfure d'ammonium, la solution de sulfosels obtenue après filtration est susceptible de contenir les ions As , Sb , Sn , Mo , W et V . Elle est traitée à chaud par l'acide chlorhydrique jusqu'à cessation du dégagement d'hydrogène sulfuré. Ainsi sont éliminés: As sous forme de sulfure insoluble; Mo , W et V sous forme d'oxydes également insolubles. Dans le filtrat qui ne contient plus que Sb et Sn , le premier sera recherché directement sur cette solution:

— une goutte est traitée sur godet par une trace de nitrite de sodium, puis par la rhodamine B qui se colore en violet en présence d'antimoine.

— une fraction de la solution est amenée à $2 > \text{pH} > 4$ (indicateurs: méthylorange à son virage rouge orangé ou bleu de bromophénol au virage violet). Une goutte du liquide obtenu est traitée sur godet ou sur papier-filtre par deux ou trois gouttes de réactif à la fluorone. L'antimoine sera révélé par la formation d'un précipité rouge dans le premier cas, d'une coloration rose dans le second.

Étant donné l'extrême sensibilité de ces deux réactions, elles peuvent donner lieu à de nombreuses applications en toxicologie, dans les industries chimique et pharmaceutique par exemple. Dans ce dernier domaine, nous avons caractérisé l'antimoine dans les principaux médicaments antimonisés en utilisant des prises d'essai d'environ un centigramme, alors que la dernière pharmacopée française (1937) effectue encore les réactions d'identité à partir de prélèvements de l'ordre du gramme.

(1) C. J. VAN NIEUWENBURG, W. BOTTGER, F. FEIGL, A. S. KOMAROVSKY et N. STRAFFORD, Tableaux des réactifs pour l'analyse minérale (Premier rapport de la Commission internationale des réactions et réactifs nouveaux de l'Union Internationale de Chimie), Leipzig, 1938. — (2) R. DELABY et J. A. GAUTIER, Analyse qualitative minérale à l'aide des stillréactions. Paris, Masson et C^{ie}, 1940. Voir rappel de ces définitions, page 10 et l'amélioration de cette qualité page 17 et suivantes. — (3) On trouvera l'étude critique complète de ces réactions et des détails complémentaires sur leur étude expérimentale dans le travail de l'un de nous, Madeleine LIÉVIN, Thèse Pharmacie, Paris, 1940, ainsi que les abondantes références bibliographiques qu'il a paru superflu de reproduire ici. La plupart des références figurent aussi dans l'ouvrage cité ci-dessus, sous (1). — (4) D'après F. O. TREADWELL et M. BOLL, *Chimie analytique*, t. 2, p. 206. Dunod, 1920. — (5) Les colorations observées sont définies par le numéro correspondant du Code universel des couleurs. Seguy, Paris, 1936. Exemple: violet (C. C. 648). — (6) R. DUCKERT, *Helv. chem. Acta*, 1937, 20, 362; P. WENGER, R. DUCKERT et P. BLANCPAIN, *Helv. Chem. Acta*, 1937, 20, 1427; *Mikrochemica Acta*, 1938, 3, 13.

(Faculté de Pharmacie, Paris.)

N° 34. — Sur les stillréactions de l'arsenic; par MM. Raymond DELABY et Pierre FERRAND (1.10.44).

Les circonstances dans lesquelles le présent travail a été entrepris et les considérations qui ont présidé au choix des réactions sont rappelées au début d'un mémoire analogue sur les stillréactions de l'antimoine (1) et nous n'y reviendrons pas. Seront donc résumées ci-après la revue bibliographique et la vérification expérimentale des stillréactions sélectionnées de l'arsenic; pour tous détails complémentaires, on se reportera au travail de l'un de nous (2).

Sélection bibliographique.

Le tableau d'ensemble des stilliréactions de l'arsenic peut être dressé de la façon suivante, d'après le résultat final observé :

1° Formation d'un précipité :

a) d'iodure d'arsenic, jaune cristallin, par un iodure alcalin en milieu acide. Si As est pentavalent, de l'iode est libéré simultanément.

b) d'anhydride arsénieux en octaèdres au microscope par décomposition des arsénites au moyen de l'acide nitrique.

c) de sels doubles ou de complexes à l'aide de réactifs très divers : molybdate d'ammonium (As^{V}); halogénures de césium ou de rubidium (As^{III}); hexaméthylène-tétramine (ou quinoléine) et iodure de sodium (As^{V}); hydroxyquinoléine sulfate acide de potassium ou Chinosol (As^{V}); β -amino naphthalide de l'acide thioglycolique ou Thionalide; diphenylthiocarbazide (As^{III}); dithiocarbamate d'ammonium (As^{III}); méthyl-9 trihydroxy-2.3.7 fluorone-6 (As^{III} et V).

d) d'arsenic élémentaire brun, issu de la réduction des solutions arsenicales par l'hydrosulfite de sodium, l'acide hypophosphoreux ou le chlorure stanneux.

2° Formation d'un sublimé noirâtre d'arsenic, par réduction à haute température sous l'influence de l'oxalate de sodium.

3° Formation d'hydrogène arsénié par réduction à l'aide de l'hydrogène naissant en milieu acide (As^{III} et V) ou en milieu alcalin (As^{III} seulement).

4° Obtention d'une coloration avec les réactifs suivants : chlorure de benzène-diazonium (As^{III}); hydroxyquinoléine puis chlorure ferrique (As^{III}); chlorhydrate de N-éthyl o-hydroxytétrahydroquinoléine ou Kairine A, puis chlorure ferrique (As^{III}); métavanadate de sodium réduit puis sulfate de strychnine (As^{V}); molybdate d'ammonium puis chlorure stanneux (As^{V}).

A remarquer que nous nous sommes bornés à l'étude des réactifs proposés par la Commission de l'Union internationale de Chimie, ce qui explique l'absence de certains réactifs courants comme le nitrate d'argent ou la mixture magnésienne pour As^{V} .

Dans la discrimination basée sur les principes énoncés antérieurement (1), nous n'avons pas retenu les réactions effectuées par voie sèche ainsi que tous les réactifs groupés ci-dessus sous la rubrique formation d'un précipité de sels doubles ou de sels complexes, réactifs qui manquent de spécificité et même de sélectivité. De même, parmi les réactions de réduction, nous avons éliminé l'emploi de l'hydrosulfite de sodium peu sensible et nullement spécifique.

Il reste donc une dizaine de réactifs paraissant répondre aux conditions souhaitables pour une bonne stilliréaction de pratique courante. Nous les classerons d'après les valences de l'ion auxquelles elles se rapportent :

I. As^{III} et As^{V} : chlorure stanneux; acide hypophosphoreux; acide sulfurique et zinc, puis action réductrice de AsH_3 ; acide iodhydrique.

II. As^{III} : aluminium et potasse caustique; acide nitrique; hydroxyquinoléine (ou Kairine A) puis chlorure ferrique.

III. As^{V} : molybdate d'ammonium, puis chlorure stanneux; métavanadate de sodium réduit, puis sulfate de strychnine.

Ce tableau comprend six réactions de coloration et quatre réactions de précipitation dont deux à effectuer sous le microscope pour identification des cristaux. Les modes opératoires en tube à essais, sur plaque à godets, sur papier sont à peu près également répartis et l'on sait déjà par les applications pharmaceutiques et toxicologiques que l'on dispose de réactions d'une extrême sensibilité pour l'arsenic.

Vérification expérimentale des stilliréactions sélectionnées.

Pour préparer les solutions étalons, nous avons utilisé :

de l'anhydride arsénieux Rhône-Poulenc 99,8-100 0/0 qui nous a donné 99,9 par iodométrie.

de l'arséniate disodique heptahydraté de la même marque 98-100 0/0 pour lequel nous avons trouvé 99,8 par la méthode de Fleury.

La solution arsénieuse à 10 g par litre d' As^{III} a été obtenue par dissolution au bain-marie de 1,321 g d'anhydride dans 2 cm³ d'acide chlorhydrique pur $d = 1,19$ et 50 cm³ d'eau distillée; on complète à 100 après refroidissement.

La solution arsénique au même titre, 10 g par litre d' As^{V} , est une dissolution de 4.172 g d'arséniate dans eau Q. S. pour 100 cm³.

Ces solutions renfermaient sensiblement 500 γ d'As par goutte normale; elles étaient diluées selon les besoins pour la vérification des sensibilités.

La détermination des ions « interférents » a été faite comme pour l'antimoine, à l'aide de solutions 0,1 M des divers sels.

Voici un court résumé de nos observations :

1° *Chlorure stanneux*. — Réduction des arsénites ou arséniates en arsenic élémentaire brun-noir (milieu chlorhydrique concentré); très ancienne réaction due à Kessler (1861) mais dont les conditions furent précisées par Bettendorf en 1869-1870; étudiée ensuite par de nombreux auteurs qui l'effectuent à chaud ou à la température ordinaire, donnent les formules différentes du réactif qu'ils emploient dans des proportions variables, si bien que la sensibilité indiquée est aussi très variable: P. L. 1 à 30 γ , C. L. 1:250.000 à 1:33.000.

Le réactif qui nous a donné les meilleurs résultats est celui de Lobello: 50 g de Cl_2Sn . 2 H, O sont dissous dans 50 g environ d'acide chlorhydrique $d = 1,19$; après dissolution, on complète à 100 cm^3 avec ce même acide; on filtre sur coton de verre et l'on conserve en présence d'un bâton d'étain pur. La concentration du réactif récemment préparé est 2,2 M en chlorure dihydraté et environ 12 N en ClH , conditions requises pour une bonne sensibilité.

Il est préférable d'exécuter le « test de Bettendorf » en tube à essais à chaud: sensibilité et vitesse de réaction sont augmentées surtout en présence de As^{V} . Introduire dans un tube 1 goutte de solution et 1 goutte de réactif et plonger le tube dans le bain-marie bouillant; P. L.: 1 γ , C. L. 1:50.000. Mais nous avons pu encore déceler 0,5 γ en ajoutant, après refroidissement, 1 cm^3 environ d'un mélange à volumes égaux d'éther de pétrole et d'alcool méthylique; après légère agitation, de petites pellicules d'arsenic bien visible se rassemblent à la limite de séparation de l'éther de pétrole. Pour 5 γ environ, la fine pellicule marron recouvre toute la surface de séparation, et pour 50 γ , un petit anneau grisâtre apparaît. Un opérateur un peu exercé peut évaluer l'ordre de grandeur de la quantité d'arsenic présente.

Si la sensibilité est très satisfaisante, la spécificité ne l'est pas du tout. Plusieurs cations précipitent comme l'arsenic; oxydants et en général ions au maximum empêchent l'action réductrice de s'exercer, en même temps qu'il y a parfois coloration de l'ion perturbateur réduit; hydrogène sulfuré et quelques oxacides du soufre donnent lieu à précipitations de S_2As , jaune; les sels colorés en quantité notable sont gênants quoique l'addition du mélange éther de pétrole et méthanol dont nous préconisons l'emploi puisse être ici bien utile.

On ne se servira donc avantageusement de cette réaction si sensible qu'après précipitation des sulfures en milieu acide. Le précipité sera additionné de quelques gouttes d'ammoniaque, d'eau oxygénée et de solution de chlorure de magnésium à 10 0/0; après évaporation, on calcine, et ainsi As passe à l'état de pyroarséniate As_2O_5 , tandis que SHg se volatilise si la solution contenait du mercure (Feigl). Le résidu calciné est repris par 11 gouttes de réactif stanneux et porté au bain-marie bouillant dans un petit tube. A noter que la solution doit être exempte de Au, Pt, Se et Te, cations précipitables également par SH , mais d'ailleurs rares dans une analyse courante. Par contre, le fait que Sb n'est pas réduit par le réactif stanneux constitue un réel avantage de cet essai pour As.

2° *Acide hypophosphoreux*. — Processus de réduction en arsenic métalloïdique colloïdal brun, Engel (1873 puis 1896), Thiele (1891), Bougault (1902) s'en sont occupés et ensuite bien d'autres auteurs jusqu'aux derniers à notre connaissance: Langlois et Morin (1938). Nombreuses formules de réactif se différenciant par le cation de l'hypophosphite utilisé (Ca ou Na), la concentration en acide chlorhydrique et en hypophosphite (en général 5 à 10 0/0). Techniques assez diverses, surtout relativement aux proportions respectives de réactif et de solution arsenicale de sorte que les nombres moyens de sensibilité peuvent être évalués à P. L. 10 γ et C. L. 1:500.000. Il serait assez sélectif: Sb n'est réduit qu'en solution concentrée, les seuls autres cations réduits étant Hg, Te et Se; sont évidemment précipités à l'état de chlorures, Ag et Pb, ce dernier s'il existe en quantité un peu importante; NO_2 et NO , doivent être absents et SO_4 , si l'on emploie de l'hypophosphite de calcium (précipité de sulfate).

Malgré les nombreux travaux sur cette réaction qui a fait ses preuves nous avons cherché si la sensibilité pouvait encore être améliorée. Travaillant à l'aide de gouttes, nous avons essayé des réactifs très concentrés:

a) Hypophosphite de sodium 30 g dissous au bain-marie dans 20 cm^3 d'eau distillée et addition de 100 cm^3 de ClH $d = 1,19$; filtration de ClNa après 48 heures.

b) Hypophosphite de calcium 30 g dissous dans ClH $d = 1,19$ Q. S. pour 100 cm^3 .

Nos multiples essais confirment les résultats de Langlois et Morin concernant la concentration optimum du milieu réactionnel en acide: normalité comprise entre 8 et 9 (rappelons que l'acide chlorhydrique concentré $d = 1,19$ est environ 12 N). D'autre part, il est préférable d'effectuer la réaction à chaud comme celle au chlorure stanneux. Nous avons notablement accéléré la vitesse de réaction par addition d'iodure de potassium (1 goutte de solution 0,5 M) principalement en présence d'arsénites; cependant, si l'on compare avec la réduction par le chlorure stanneux, celle-ci débute toujours en premier lieu, puis les réactions vont de pair et le terme final est atteint dans le même laps de temps. Dans ces conditions, nous avons augmenté la sensibilité qui devient: P. L. 0,5 γ et C. L. 1:100.000.

Quant à la spécificité, les ions gênants sont sensiblement les mêmes qu'avec l'emploi du chlorure stanneux. Ce dernier présente néanmoins l'avantage de l'exercer aucune réduction sur les composés de l'antimoine, alors que l'acide hypophosphoreux concentré est susceptible de les réduire s'ils sont présents en quantité importante. Par contre, le réactif hypophosphoreux est plus stable que le chlorure stanneux. Tous deux sont en somme d'excellents réactifs de caractérisation des ions arsenic tri- ou pentavalent.

3° Transformation en hydrogène arsénié. — En milieu acide (SO_4H_2 et zinc ou aluminium) les composés oxygénés de As^{III} et de As^{V} sont réduits, ainsi que les composés correspondants antimoniés. La réduction en milieu alcalin (aluminium et potasse caustique) ne porte que sur les composés de As^{III} , à l'exclusion des arséniques, et les composés antimoniés sont réduits en Sb élémentaire. L'hydrogène arsénié est caractérisé en stillanalyse non par dissociation thermique (méthode de Marsh en toxicologie) mais par action sur un sel d'argent, le chlorure mercurique, le chlorure d'or ou le réactif de Nessler. Les sensibilités absolues sont généralement de l'ordre du γ en milieu acide; le nombre le plus petit 0,01 γ a été cité par How (coton imprégné de Cl_2Hg dans un appareil décrit par l'auteur); en milieu alcalin, la sensibilité est bien moindre : 25 γ . La concentration limite moyenne est 1 : 200.000 dans les deux cas. Les gaz gênants sont : SH_2 (facilement éliminé par l'acétate de plomb) PH_3 et SbH_3 , captables par le chlorure cuivreux et d'autres rencontrés très rarement en analyse : SeH_2 , TeH_2 , SiH_4 , B_2H_6 et B_4H_{10} .

En milieu acide, nous obtenons un dégagement rapide et régulier d'hydrogène en présence de chlorure stanneux :

1 goutte de solution arsenicale,

1 goutte de solution Cl_2Sn . 2 H_2O à 10 0/0 dans ClH à 20 0/0 en vol.

10 gouttes de SO_4H_2 2 N,

0,5 g environ de zinc pulvérisé.

Le cristal de nitrate d'argent est le réactif le plus sensible pour déceler AsH_3 ; nous avons déterminé P. L. 0,05 γ ; C. L. 1 : 10⁴ : mais le jaunissement du cristal (formation de la combinaison $\text{AsAg}_3 \cdot 3 \text{NO}_3\text{Ag}$) n'est perceptible qu'au bout de 10 minutes, de sorte que pratiquement on peut fixer P. L. = 0,1 γ .

En milieu alcalin où, répétons-le, les arsénites sont seuls réduits, nous utilisons :

1 goutte de solution arsénieuse,

quelques copeaux d'aluminium pur,

10 gouttes de HOK 2 N,

et la réaction est amorcée par un léger chauffage.

A la limite, nous observons P. L. 0,5 γ (mais pratiquement on peut retenir 1 γ) et C. L. 1 : 100.000 pour le cristal de nitrate d'argent qui reste le test le plus sensible et le mieux visible. Nous avons vu que Sb n'est pas gênant. SH_2 et PH_3 ne doivent pas se former en milieu alcalin; cependant en présence de quantité notable de sulfure (1 goutte de solution M), nous avons constaté de légères taches sur les papiers réactifs et il est préférable de placer le coton imbibé d'acétate de plomb pour éviter toute méprise. La poudre d'aluminium sera proscrite : elle donne lieu à un dégagement gazeux brutal faisant monter la poudre le long des parois du tube; de plus, en présence de Sb, nous avons observé un dégagement net de SbH_3 , en utilisant l'aluminium en poudre. Enfin, mercure et bismuth dont les oxydes précipitent en milieu alcalin ralentissent le dégagement gazeux.

Les deux procédés présentent l'un et l'autre des avantages et des inconvénients. Plus sensible et plus rapide en milieu acide, la réaction est gênée par SbH_3 , SH_2 , PH_3 et par les sels de mercure. En l'absence de ceux-ci, on peut opérer avec la solution primitive sous réserve d'éliminer les gaz interférents par le tampon de coton imprégné de chlorure cuivreux. En présence de mercure, il faut isoler l'arsenic à l'état de pyroarséniate de magnésium, comme il est indiqué plus haut à propos du réactif au chlorure stanneux.

En milieu alcalin, As doit être présent sous forme trivalente, mais les essais de réduction de As^{V} en As^{III} que nous avons pratiqués à l'aide du formol nous ont donné des résultats peu satisfaisants et il est préférable d'effectuer la réaction sur le précipité de trisulfure d'arsenic obtenu dans la séparation dichotomique, en le dissolvant dans la potasse caustique et en ayant soin d'interposer un tampon de coton imprégné d'acétate de plomb.

4° Formation de triiodure d'arsenic. — Nous inspirant des résultats acquis par Bressanin (1911-1912), Brhrens et Kley (1921), Denigès (1930), nous opérons de la façon suivante : introduire dans un petit tube 1 goutte de solution arsenicale, 1 goutte d'acide chlorhydrique concentré, 1 goutte de solution d'iodure de potassium à 10 0/0; porter à l'ébullition et ajouter goutte à goutte en agitant chaque fois de l'acide sulfurique à 45° B ($d = 1,45$) jusqu'à ce que le précipité qui tend à se former ne disparaisse que difficilement. Par refroidissement des cristaux d'iodure d'arsenic jaune orangé se forment si la quantité d'As présente est de l'ordre du mg et l'on observe des ondes moirées jaune citron pour une quantité

voisine de 50 γ . Au microscope : lamelles hexagonales et minces baguettes jaunâtres de différents aspects (dessin dans (2) p. 85). Si As est pentavalent, de l'iode est dégagé simultanément : on ajoute une goutte de bisulfite de sodium. Si la précipitation est effectuée à froid, l'iodure est colloïdal.

Nous avons obtenu à froid P. L. 2 γ , C. L. 1 : 25.000 tandis qu'à chaud, pour obtenir le précipité cristallin, ces chiffres respectifs sont 5 γ et 1 : 10.000. Ces résultats confirment ceux de Behrens qui indique 0,14 γ sous le microscope : en effet, Feigl admet que l'examen au microscope correspond à 0,001 cm³ de solution, le nombre de 5 γ étant obtenu pour 0,05 cm³ de solution, il équivaut à une P. L. de 0,1 γ .

Ag, Pb, Hg, Sb, Sn, Bi fournissent des iodures colorés en milieu sulfurique. En opérant comme il est indiqué ci-dessus en présence d'acide chlorhydrique, on évite la précipitation de certains de ces ions et en particulier des iodures de Sb et de Sn. Les hexaèdres noirs d'iodure de bismuth ne peuvent être confondus au microscope avec les lamelles hexagonales jaunes de l'iodure d'arsenic. Il faut éviter les agents oxydants qui dégagent de l'iode ainsi que le sélénium (précipité rouge brun) : on peut les éliminer par Cl₂Sn et sous réserve d'effectuer de suite la précipitation de l'iodure d'arsenic, sinon sous l'influence du réducteur apparaîtrait l'arsenic élémentaire ; comme on doit alors opérer à froid, on n'observe que l'iodure d'arsenic colloïdal.

Notons enfin que cette réaction est susceptible d'application quantitative (Bressanin).

5° Cristallisation de l'anhydride arsénieux. — Autre réaction microscopique réalisable en décomposant un arsénite alcalin par l'acide nitrique : on observe, après évaporation à chaleur modérée sur lame, les cristaux octaédriques très réfringents d'anhydride arsénieux. Les cristaux de nitrate alcalin formés simultanément gênent cependant l'observation en présence de faible quantité d'As^{III}.

En opérant sur 1 goutte de solution arsénieuse chlorhydrique déposée sur lame et 1 goutte d'acide nitrique et en évaporant à douce chaleur, on évite cet inconvénient, mais la sensibilité n'est pas élevée : pour 5 γ d'As^{III}, les octaèdres sont très disséminés et peu visibles à l'œil non exercé. Il est vraisemblable que dans cette cristallisation au sein d'un oxydant, une bonne partie de As^{III} est transformée en As^V. Par ailleurs, l'exécution étant assez longue (l'évaporation doit être effectuée lentement), il ne semble pas que cette stilliréaction présente un grand intérêt au regard de celles décrites précédemment.

6° Colorations par l'hydroxyquinoléine (ou la kairine A) et le chlorure ferrique. — Deux réactions élégantes dues aux arsénites avec lesquelles nous n'avons pas obtenu les résultats escomptés.

La première due à Gutzeit (1929) : on dépose 1 goutte de la solution arsénieuse sur un carré de papier filtre (nous employons le n° 149 de Durieux) ; la tache encore humide est développée sur de l'acide chlorhydrique concentré ; on touche avec une solution alcoolique d'hydroxy-8 quinoléine, puis avec le chlorure ferrique (à défaut de titre indiqué pour cette solution, nous avons pris une solution aqueuse à 1 0/0 de Cl₂Fe). Il se forme une tache bleue verte foncée que nous avons observée même dans un essai à blanc.

L'hydroxyquinoléine pouvant être préparée en utilisant l'acide arsénique comme oxydant dans la réaction de Skraup (o-aminophénol, glycérol et acide sulfurique), nous avons vérifié par d'autres stilliréactions que le réactif utilisé — de même que Cl₂Fe — ne renfermait pas d'arsenic.

Nous avons aussi inversé l'ordre d'introduction des réactifs : hydroxyquinoléine puis chlorure ferrique, la coloration bleu-vert intense disparaissant sous l'influence de l'acide chlorhydrique, mais l'addition d'une solution arsénieuse ou arsénique n'apporte aucun changement.

Devant des faits, nous n'avons pas poursuivi ces recherches ; nous nous mettrons en relation avec M. Gutzeit, dès que les circonstances nous le permettront.

Reppmann (1934) a substitué la Kairine A (chlorhydrate de N-éthyl hydroxy-8 tétrahydroquinoléine) à l'hydroxyquinoléine. Celle-ci était d'un prix encore élevé et la Kairine était un analgésique complètement délaissé au profit de l'antipyrine. Nous remercions les Usines Rhône-Poulenc qui ont bien voulu nous fournir un échantillon de ce médicament.

La technique est analogue à celle de Gutzeit, sauf finalement un chauffage du papier imprégné que l'on place sur une lame disposée au-dessus d'une très petite flamme : une coloration brun rouge apparaît en présence de As^{III}.

Comme pour la réaction précédente, nos multiples essais ont donné, à blanc, une coloration identique, quoique moins accusée, que dans les essais en présence d'arsénites. En remplaçant le chlorure ferrique par le bichromate de potassium, par l'eau oxygénée à 30 0/0 ou par l'acide nitrique, nous avons fait les mêmes constatations pour les essais témoins qui sont tantôt positifs, tantôt négatifs.

La pureté des réactifs ne semble pas pouvoir être mis en cause. Nous avons

purifié encore l'acide chlorhydrique pur R. P. (As au plus 0,1 mg par Kg) en fixant l'arsenic sur des lames de cuivre, selon la technique indiquée dans les *Manipulations de Chimie*, par Jungfleisch.

Bien que la sensibilité annoncée par l'auteur soit entre toutes remarquable (P. L. 0,0006 γ), sa réalisation délicate ne permet pas de confier cette réaction entre les mains d'un opérateur non spécialement exercé.

7° *Réaction éruilmolybdique de Denigès*. — Réduction par Cl_2Sn de l'arsénomolybdate d'ammonium en oxydes inférieurs du molybdène, colorés en bleu azur; réaction utilisable en colorimétrie (microdosage possible). Denigès opère à froid en milieu sulfurique (P. L. 1 γ As^{V}); Feigl réduit directement à chaud par le réactif stanneux chlorhydrique, la coloration bleue peut passer dans l'alcool amylique (P. L. 5 γ , C. L. 1 : 10⁴).

Par la technique de Denigès, il est nécessaire de disposer d'un réactif stanneux à 10/0 d'étain préparé depuis moins de 24 heures. Nous obviions à ce léger inconvénient en préparant un réactif stanneux plus concentré (0,33 M) : $\text{Cl}_2\text{Sn} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, 0,75 g dissous dans 1,7 cm³ de ClH 12 N et compléter à 10 cm³ avec de l'eau distillée. Cette solution se conserve bien en présence d'étain; par dilution au dixième avec de l'eau distillée, on obtient un réactif qui est utilisable durant quelques jours.

Le réactif sulfomolybdique (molybdate d'ammonium 10 g, eau distillée 100 g, acide sulfurique pur 100 g) conservé en flacon jaune est stable; s'il bleuit à la longue, on le décolore par une solution diluée de MnO_2K .

L'essai est pratiqué dans un tube, les godets de la plaque ont un volume insuffisant, car le milieu ne doit pas être trop acide (absence de coloration en présence d' As^{V}) ni trop neutre (coloration en l'absence d' As^{V}). On introduit successivement : 1 goutte de solution d'arséniate, 10 gouttes d'eau distillée, 1 goutte de sulfomolybdique et 1 goutte de chlorure stanneux; dans ces conditions nous avons évalué : P. L. 0,5 γ et C. L. 1 : 100.000. La réaction ainsi conduite est commune à AsO_4^{3-} et PO_4^{3-} ; elle est négative avec SiO_4^{4-} .

Transposant à l'échelle de la stillanalyse la technique de Feigl et après mise au point, nous opérons comme suit : 1 goutte de solution d'arséniate, 1 cm³ d'eau distillée, 1 goutte d'acide chlorhydrique 12 N, 1 goutte de solution de molybdate d'ammonium à 10 0/0, 1 goutte de réactif stanneux 0,33 M indiqué plus haut; porter au bain-marie bouillant. Coloration bleue nette pour 50 γ d'As, moins visible pour quelques γ , où l'on observe une coloration bleue-verte provenant de la superposition des teintes bleue et jaune produites dans la réaction. Feigl conseille en ce cas l'extraction par l'alcool amylique; elle peut cependant conduire à des erreurs d'interprétation : dans l'essai témoin nous avons observé une légère coloration de l'alcool amylique dans certaines circonstances (chauffage insuffisant, réactif stanneux trop ancien). A noter enfin que la réaction est commune avec PO_4^{3-} et en outre avec SiO_4^{4-} .

Nous avons aussi vérifié qu'une autre réaction indiquée par Feigl pour PO_4^{3-} et SiO_4^{4-} à l'aide du molybdate et de la benzidine, est négative avec AsO_4^{3-} : voir pour principe et technique [(3) p. 139 et 146].

En résumé on a donc :

	AsO_4^{3-}	PO_4^{3-}	SiO_4^{4-}
Réactif sulfomolybdique + Cl_2Sn	+	+	—
Molybdate d'ammonium + Cl_2Sn	+	+	+
Molybdate d'ammonium + benzidine	—	+	+

Étant donné la sensibilité et la sélectivité moins grandes de la seconde de ces réactions, nous préférons la première pour caractériser l'ion arsénique. Si le résultat est positif, il ne sera attribué à AsO_4^{3-} que si l'on obtient une réaction négative par le molybdate et la benzidine.

Mais d'autres interférences peuvent encore se manifester avec le réactif sulfomolybdique : oxydants et sels au maximum sont gênants (Cl_2Sn peut réduire ceux-ci et non AsO_4^{3-}); des sels colorés (Co, Ni) le sont également en présence de faibles quantités d'arsenic (agiter en ce cas avec l'alcool amylique); les tungstates en milieu acide donnent W_2O_7 bleu.

Enfin, pour transformer As^{III} en As^{V} , l'emploi de l'eau oxygénée ammoniacale s'est révélé le plus pratique : le résidu sec obtenu en évaporant le mélange de solution arsénieuse et de ce réactif est chauffé de nouveau à siccité avec quelques gouttes d'eau oxygénée, puis le résidu de cette nouvelle évaporation rigoureusement exempt d'excès d'oxydant (sinon coloration jaune orangé d'acide permolybdique) est dissous dans 0,5 cm³ d'eau distillée que l'on fait passer dans le tube à essais; on ajoute alors 1 goutte de réactif sulfomolybdique et une à plusieurs gouttes de réactif stanneux dilué.

8° *Réaction métavanadate et strychnine* (Rossi, 1926). — Une solution à 10/0 de métavanadate de sodium est réduite par l'anhydride sulfureux jusqu'à coloration

bleu azur. Ce réactif fraîchement préparé et débarrassé de l'excès de SO_2 , par ébullition donne avec un arséniate une coloration vert jaune à vert olive qui passe au rouge en présence de sulfate de strychnine.

La sensibilité n'a pas été indiquée; nous avons constaté qu'elle est de l'ordre de plusieurs mg d'arsenic. D'autre part, si elle est négative avec PO_4 au premier stade, c'est-à-dire avant l'addition de strychnine, elle donne une coloration rose en présence de cet ion après addition de l'alcaloïde. Enfin, oxydants et réducteurs peuvent perturber le processus réactionnel. Si l'on ajoute que le mode opératoire indiqué sur papier par Gutzeit ne nous a pas donné de résultats satisfaisants, on ne sera pas surpris que nous n'ayons pas cherché plus avant à transposer en stillanalyse cette réaction susceptible de différencier les arséniate et les phosphates au cours de la macroanalyse ancienne.

Conclusions.

Des dix réactifs examinés, six sont particulièrement recommandables en stillanalyse :

Chlorure stanneux.....	}	Identifiant As^{III} et As^{V}
Acide hypophosphoreux.....		
Acide sulfurique et zinc (+ NO_3Ag).....		
Iodure alcalin en milieu acide		
Potasse caustique et aluminium (+ NO_3Ag)		Identifiant As^{III}
Molybdate d'ammonium + Cl_2Sn		Identifiant As^{V} .

Nous avons pu améliorer la *sensibilité* de ces réactions qui se trouve dès lors comprise entre 0,05 et 5 γ selon le réactif employé. Et il est regrettable que l'essai à la Kairine, d'une sensibilité aussi rare (0,0006 γ d'après son auteur), nous ait donné des résultats trop incertains pour être rangé parmi les stillréactions présentant toute garantie.

Cependant, la sensibilité déjà remarquable des procédés ainsi sélectionnés, nous a permis des applications intéressantes, entre bien d'autres qui peuvent être prévues. D'une part, la recherche de l'arsenic dans les médicaments non arsénicaux, recherche si fréquemment prescrite au Codex, que nous avons effectuée à partir de quantités très petites de substance : 25 mg de sulfate de sodium, 20 mg de glucose, 10 mg de sous-nitrate de bismuth, 1 goutte de glycérol par exemple. D'autre part, l'identification de l'arsenic dans les médicaments organoarsénicaux a été facilement réalisée sur une prise d'essai de l'ordre du mg.

Du point de vue de la *spécificité*, comme nous l'avons observé pour l'antimoine, aucune des stillréactions de l'arsenic ne permet sa caractérisation en liqueur primitive.

La *sélectivité* est assez satisfaisante, mais au cours de l'analyse dichotomique avec emploi de SH_2 et de S_2 (NH_4), il nous semble préférable pour plus de sécurité, d'identifier l'arsenic à partir du précipité que donne l'acide chlorhydrique dans la solution des sulfosels.

A cet effet, une partie du sulfure précipité, dissous dans la potasse caustique sera soumis à l'action de l'aluminium, et l'hydrogène arsénié dégagé sera décelé par le nitrate d'argent (As^{III}). Une autre partie sera dissoute dans l'eau oxygénée ammoniacale; après évaporation, le résidu sera oxydé de nouveau par un peu d'eau oxygénée et l'on évaporera à siccité une seconde fois; enfin sur la dissolution aqueuse de ce dernier résidu, As^{V} sera caractérisé à l'aide des autres réactions.

(1) R. DELABY et M. LIÉVIN. Sur les stillréactions de l'antimoine. *Bull. Soc. Chim.*, France, 1945, t. 12. — (2) P. FERRAND, Thèse Pharmacie, Paris, 1943. — (3) R. DELABY et J. A. GAUTIER, Analyse qualitative minérale à l'aide des stillréactions, Paris, Masson et Cie, 1940.

(Faculté de Pharmacie, Paris.)

N° 35. — Sur les stillréactions de l'étain; par MM. Raymond DELABY et Jacques LOZÉ (1.10.44).

Il s'agit d'un choix parmi ces réactions, en tenant compte d'abord de leur sensibilité et de leur spécificité, puis de quelques autres qualités secondaires. Deux exposés analogues sur les stillréactions de l'antimoine et de l'arsenic ont été publiés (1), et dans le premier ont été développées les considérations qui doivent guider de telles discriminations. Comme dans le second, il suffira ci-après de résumer la sélection bibliographique des stillréactions de l'étain et l'étude expérimentale de celles qui ont été retenues; les détails complémentaires sont contenus dans le travail de l'un de nous (2).

Sélection bibliographique.

Les réactions proposées pour la caractérisation de l'étain et inscrites dans les Tableaux des réactifs pour l'analyse minérale (3) peuvent être ainsi réparties :

Formation de sels ou de complexes minéraux :

à l'aide de l'acide nitrophénylarsénique, de l'acide iodhydrique ($\text{IK} + \text{SO}_3\text{H}_2$), de l'acide oxalique, des chlorures ou iodures alcalins, de l'acide iodhydrique stabilisé par l'acide hypophosphoreux.

Formation de complexes organiques :

avec l'hexaméthylènetétramine, la quinoléine, l'aminophtalide de l'acide thioglycolique ou Thionalide, le méthyl-1 dimercapto-3-4 benzène ou Dithiol, le dithiocarbamate d'ammonium, la tbiodiphénylcarbazine, l'hydroxyquinoléine.

Action catalytique de l'étain :

sur la résorcine en milieu ammoniacal.

Coloration d'une flamme réductrice :

en présence d'acide chlorhydrique par les composés solubles de l'étain et certains composés insolubles déposés sur un bâton de magnésie.

Action réductrice de l'ion stanneux :

a) *sur des composés minéraux :* ferricyanure de potassium, chlorure d'or, molybdate de sodium, phosphomolybdate d'ammonium, nitrate mercurique, sels ferriques (et mise en évidence de Fe^{II} par la diméthylglyoxime), chlorure mercurique en présence d'aniline.

b) *sur des composés organiques :* vert diazine, cœruléine, cacothéline, benzylpyridine, jaune de naphтол, α -dinitro diphénylamine sulfoxyde.

Après étude minutieuse des mémoires originaux relatifs à tous ces réactifs, nous avons procédé à l'élimination du plus grand nombre :

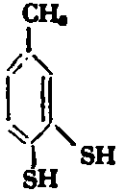
1° *Parce qu'ils sont insuffisamment sensibles.* — Acide nitrophénylarsénique, résorcine, nitrate mercurique, α -dinitro diphénylamine sulfoxyde.

2° *Parce qu'ils ne sont pas assez spécifiques.* — Acide iodhydrique ($\text{IK} + \text{SO}_3\text{H}_2$), acide oxalique, chlorures ou iodures alcalins; toute la série des composés susceptibles de fournir des complexes organiques à l'exception du dithiol; la coloration d'une flamme réductrice; la plupart des réactifs minéraux réduits par Sn^{II} (ferricyanure de potassium, chlorure d'or, molybdate de sodium, phosphomolybdate d'ammonium) et parmi les composés organiques également réduits, la benzylpyridine.

3° *Parce qu'ils sont, à la fois, peu spécifiques et peu sensibles.* — Cœruléine, jaune de naphтол.

Feront donc l'objet d'une expérimentation : une formation de sel complexe par l'acide iodhydrique concentré et stabilisé par l'acide hypophosphoreux, une formation de complexe organique avec le Dithiol et trois réactions où intervient le pouvoir réducteur de l'ion stanneux : sur les sels ferriques, sur le chlorure mercurique et l'aniline, sur la cacothéline. Nous n'avons pas cru devoir retenir sélectivement le vert diazine pour ne pas augmenter par trop les réactions de ce dernier type.

Résumons ci-dessous les indications bibliographiques qui les concernent :

Formation d'un complexe	1H à 50 O/O stabilisé par 2 O/O de PO_3H_2	$\text{Sn}^{IV} \rightarrow [\text{I}_2\text{Sn}]\text{H}$, rouge (Calley, Burford, 1936). en tube à essais P. L. 100 Génants : oxydants qui libèrent de l'iode.
	Dithiol 	$\text{Sn}^{II} \text{ ou } IV \rightarrow$ précipité rouge (Mills, Clark, 1936). tube ou godet C. L. $1 : 8 \times 10^6$. Colorimétrie possible Bi (rouge); Cu, Ni, Co (noir).
Réduction par Sn^{II}	Cl_2Fe puis diméthylglyoxime	complexe rouge de Fe^{II} (Feigl, 1919). tube ou godet P. L. 0,04 ; C. L. $1 : 1.250.000$ certains réducteurs; exclure Fe^{II} , Co, Ni
	Cl_2Hg et aniline	réduction en Hg noir (Tananaeff, 1924) papier filtre P. L. 0,3 ; C. L. $1 : 83.000$ spécifique en présence d'aniline
	Cacothéline	coloration améthyste (Dryer, 1883) tube, godet ou papier filtre P. L. 0,12 ; C. L. 10^6 certains réducteurs; exclure certains ions colorés.

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE.

Au moyen d'un chlorure stanneux R. P. $\text{Cl}_2\text{Sn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ très pur (dosage pondéral en O_2Sn : 99,9 0/0), nous avons préparé les échantillons suivants:

1° une solution de ce chlorure à 10 γ de Sn par goutte dans l'eau distillée bouillie et acidifiée par l'acide chlorhydrique; elle était fréquemment renouvelée car la conservation en présence d'étain aurait amené une augmentation de concentration et faussé les déterminations des sensibilités.

2° une solution de chlorure stannique à 1 mg de Sn par goutte. Dans ce but, une certaine quantité de chlorure stanneux R. P. a été oxydé par l'eau de brome jusqu'à cessation de coloration et Sn^{IV} a été précipité à l'état de sulfure. Après lavage abondant, celui-ci a été dissous dans ClH dilué, et SH_2 a été chassé par ébullition. Sn étant dosé gravimétriquement, la solution a été amenée à la concentration indiquée.

3° du bioxyde d'étain dilué dans une poudre inerte. A cet effet, le chlorure stanneux a été oxydé comme précédemment, puis l'hydroxyde stannique a été précipité par l'ammoniaque en présence de nitrate d'ammonium. Recueilli et lavé abondamment il a été séché, puis calciné. Par addition convenable de poudre de quartz lavée à l'acide chlorhydrique et rincée à l'eau puis séchée, 1 g de cette poudre contenait 12,6 mg de O_2Sn , correspondant à 10 mg d'étain.

Pour l'étude des ions gênants, les solutions des sels étaient généralement 0,1 M comme pour Sb et As.

1° *Formation d'acide iodostannique.* — A l'aide d'une solution d'acide iodhydrique à 50 0/0 stabilisée par 1 à 2 0/0 d'acide hypophosphoreux (le tableau de la Commission internationale indique par erreur: acide iodhydrique 1 à 2 0/0 dans acide hypophosphoreux à 50 0/0), on transforme une solution stannique (et même un produit insoluble) en I_2Sn rouge, en chauffant vers 90°. Si l'on porte à température plus élevée, l'iodure formé est sublimable. L'addition d'un excès d'acide iodhydrique détermine la formation de $[\text{SnI}_4]\text{H}_2$ de couleur rouge, qui passe en solution dans la couche surnageant le sel insoluble. On décèle ainsi 100 γ de Sn^{IV} à l'état de O_2Sn en présence de 100 mg de substances étrangères insolubles; mais dans ces conditions, il faut 300 γ de Sn pour obtenir le sublimé d'iodure stannique et 500 γ environ pour observer la formation d'acide iodostannique, à condition d'exclure CrO_3 et les agents oxydants forts qui libèrent de l'iode.

Nous avons employé une solution de IH à 57 0/0 ($d = 1,7$), décolorée au besoin par agitation avec du mercure et additionnée de 1 à 2 0/0 de solution d'acide hypophosphoreux à 35 0/0 pour empêcher une nouvelle libération d'iode; cette quantité est suffisante pour la stabilisation et il est bon de ne pas la dépasser, sinon la coloration que donne à froid l'ion stannique disparaît par chauffage au lieu de s'intensifier. Le réactif se conserve durant quelques jours; dès que de l'iode est libéré, il est inutilisable.

Dans un petit tube à essais contenant une trace de l'échantillon stannique, on ajoute 0,5 cm³ de réactif; la coloration rouge acajou se développe en quelques instants. Lorsque la coloration est très faible, on porte au bain-marie bouillant pendant une à deux minutes. Si la quantité de Sn^{IV} est suffisante, il y a précipitation.

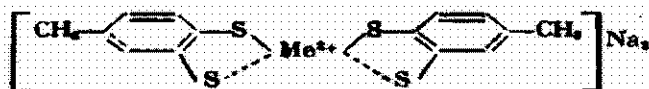
La coloration rouge qui prend naissance n'est pas due à une libération d'iode, car nous avons constaté une réaction sensiblement négative avec l'empois d'amidon, et, d'autre part, si l'on agite avec le chloroforme, celui-ci se colore en jaune pâle (I_2Sn) et non en violet. Le complexe formé, peu stable, n'a pu être isolé; mais les conditions de sa formation laissent prévoir, par analogie avec les ions Pb, Hg, Bi notamment, qu'il est de type $[\text{SnI}_4]\text{H}_2$.

La réaction est encore nette pour 25 γ de Sn^{IV} en solution et nous confirmons les résultats de Calley et Burford pour la sensibilité de O_2Sn en présence d'autres substances également insolubles. La même sensibilité se retrouve avec de l'acide iodhydrique extemporanément débarrassé d'iode par agitation avec le mercure et en l'absence d'acide hypophosphoreux; mais rapidement la libération d'iode au sein du liquide rend impossible l'appréciation de la coloration due à Sn^{IV} .

Bon nombre de cations donnent des précipités d'iodures colorés et les oxydants libèrent de l'iode. Plus spécialement dans la triade Sn — Sb — As, on peut caractériser 25 γ de Sn en présence de 500 γ de Sb^{III} ou de 100 γ de Sb^{V} , mais la caractérisation de cette même quantité n'est plus possible en présence de 100 γ d'As ou de 10 γ de platine.

Par suite de ces perturbations et de sa sensibilité assez faible, cette réaction perd de l'intérêt en stillanalyse: elle garde néanmoins son utilité pour identifier rapidement les composés stanniques insolubles sans recourir à la fusion alcaline.

2° *Formation d'un complexe du dithiol.* — Selon Mills et Clark, les ions métalliques lourds Me^{++} donnent avec le méthyl- β dimercapto-3,4 benzène des complexes colorés du type:



Ils ont aussi-utilisé le chloro-1 dimercapto-3.4 benzène. N'ayant pu nous procurer ces réactifs, nous les avons préparés d'après les indications des auteurs britanniques. Le protocole des nombreuses opérations que comportent ces synthèses au départ de la para acétyltoluidine pour le dérivé méthylé et de l'acétanilide pour le thiol chloré, ainsi que leur rendement sont consignés dans le travail de l'un de nous (2).

Le réactif est une dissolution de 0,05 g du mercaptan choisi dans 25 cm³ d'eau additionnée de 1 0/0 de lessive de soude à 36° B; on y ajoute 0,10 g d'acide thio-glycolique dont le pouvoir réducteur assure une meilleure conservation du réactif et amène en outre rapidement l'ion stannique à l'état stanneux. En l'absence de cet acide, Sn^{IV} est réduit plus ou moins complètement par le mercaptan, mais la réaction perd de son extrême sensibilité et elle est plus longue à se manifester. Limpide dès sa préparation, le réactif prend ensuite une légère teinte; il doit être rejeté lorsqu'un louche blanc apparaît au sein du liquide.

La coloration rouge est obtenue en milieu acide (maximum 25 0/0 pour que le complexe ne se détruise pas au fur et à mesure de sa formation). On opère à froid dans le godet (1 à 11 gouttes de solution, 1 goutte de ClH au cinquième, 11 gouttes de réactif) ou à chaud dans une capsule; en ce cas, on évapore presque à siccité et on peut observer, pour des traces d'étain, des zones concentriques colorées en rose.

Nous avons ainsi déterminé les sensibilités :

	Dérivé chloré		Dérivé méthylé	
	P. L.	C. L.	P. L.	C. L.
Tube.....	0,5 γ	1 : 2 × 10 ⁶	0,12 γ	1 : 8 × 10 ⁶
Godet	0,1	1 : 5 × 10 ⁵	0,05	1 : 11 × 10 ⁵
Capsule	0,02	évaporation presque à siccité	0,02	évaporation presque à siccité

La sélectivité est moins bonne. On ne peut envisager la caractérisation en liqueur primitive à cause du grand nombre d'ions qui réagissent avec ces thiols; mais dans le groupe As — Sb — Sn, la caractérisation de 10 γ d'étain est encore possible en présence de 1.000 γ de Sb ou de As, sous réserve que le réactif soit en quantité suffisante, car Sn n'est complexé qu'après Sb et As. En raison de sa sensibilité, le dithiol convient à la stillanalyse: c'est un des rares réactifs proposés pour identifier Sn^{IV} sans réduction préalable au moyen de fer ou d'aluminium, de sorte que la technique est très simplifiée.

La formation du complexe rouge avec ces deux mercaptans semble être une propriété des groupes sulhydrylés substitués en ortho l'un par rapport à l'autre. Nous avons constaté en effet qu'avec la thiorésorcine ou dimercapto-1.3 benzène (0,05 g dissous dans 25 cm³ de soude N) il se forme un complexe jaune, la réaction étant par ailleurs peu sensible, tandis que la thiohydroquinone (dimercapto-1.4 benzène) employée dans les mêmes conditions est sans action. Il en est de même pour des thiols acycliques tels que le dimercapto-1.2 éthane et le dimercapto-1.3 propane (solutions à 0,5 0/0 dans l'alcool).

3° Réduction de la cacothéline. — Sous l'influence des réducteurs, la cacothéline donne naissance à une coloration violet améthyste qui justifie le nom d'améthystine donné à la réaction par Gutzeit. Cet auteur estime qu'il est préférable d'opérer à chaud; Grosset prétend au contraire que la chaleur diminue la sensibilité.

Nous employons la solution classique à 0,25 g de cacothéline dans l'eau que l'on conserve en flacon en verre coloré. Au bout d'un certain temps la solution passe du jaune d'or au brun foncé et se trouble; une filtration ne lui rend pas sa limpidité. Cependant, nous avons constaté qu'après deux ans de conservation, le réactif n'avait guère perdu sa sensibilité.

En tube à essai, on ajoute 1 goutte de réactif par cm³ de solution stanneuse; pour quelques γ d'étain, il est préférable de n'employer qu'une goutte de réactif pour 5 cm³ de solution, la teinte améthyste étant alors masquée par la coloration jaune de l'excès de réactif. Un milieu acide à 10 0/0 de ClH s'est révélé le plus satisfaisant: la couleur atteint son maximum d'intensité au bout de dix minutes environ, puis s'atténue assez vite et disparaît. La plaque à godets présente ici l'inconvénient d'offrir une large surface à l'air: la réoxydation du composé violet s'effectue donc plus rapidement encore qu'en tube. On peut aussi opérer sur papier adsorbant en déposant une goutte de réactif sur papier-filtre épais; dès que celle-ci est absorbée, on touche l'emplacement de la tache produite avec un agitateur trempé dans la solution stanneuse; il se produit un anneau mauve bordé par une auréole incolore.

Il va de soi que l'étain doit être au minimum. Sn^{IV} sera donc réduit en traitant la solution chlorhydrique par le fer ou l'aluminium, mais avant l'action du réactif, il importe de filtrer la solution stanneuse obtenue pour éliminer les fragments de métal non dissous.

Les sensibilités suivantes ont été déterminées :

	Milieu acide (10 0/0 de ClH)		Milieu neutre	
	P. L.	C. L.	P. L.	C. L.
Tube.....	1	10^{-4}	2	1 : 500.000
Godet	0,5	10^{-4}	2	1 : 25.000
Papier	0,25	10^{-4}	0,5	1 : 5.000

Pour de faibles quantités d'étain (5 γ dans 5 cm^3), il nous paraît préférable d'opérer à froid, la chaleur activant la décoloration. Si la quantité d'étain est plus considérable (25 γ par exemple dans le même volume), il peut y avoir intérêt à chauffer pour provoquer plus rapidement le développement de la teinte améthyste, mais il n'est pas douteux que la coloration produite disparaît aussi plus rapidement.

Les réducteurs colorent le réactif et les ions colorés tels que Co , Cu , Fe^{2+} , Ni , V masquent le violet améthyste, mais dans le groupe $\text{Sb} - \text{As} - \text{Sn}$, la réaction est spécifique : on y a d'ailleurs fréquemment recours dans la séparation dichotomique au moyen de l'hydrogène sulfuré, si l'on considère en outre sa grande sensibilité et la simplicité de son exécution.

4° Réduction de l'ion ferrique. — Cette réduction, totale ou partielle, en ion ferreux par l'ion stanneux est suivie de la caractérisation de l'ion ferreux par la diméthylglyoxime. L'excès d'ion ferrique est complexé au moyen d'acide tartrique pour éviter, en milieu alcalin, la précipitation d'hydroxyde brun rendant plus délicate l'appréciation du complexe rouge framboise fourni par l'ion ferreux. Une colorimétrie est ici possible.

La technique sur plaque est recommandable. Dans un godet, on dépose successivement en mélangeant après chaque addition : 1 goutte de solution stanneuse fortement acide, 1 goutte de solution aqueuse de chlorure ferrique 0,1 M (exempte de sel ferreux : réaction négative avec la diméthylglyoxime en milieu ammoniacal) et, après quelques secondes, 1 goutte d'acide tartrique (solution à 5 0/0) pour complexer le fer non réduit ; puis 1 goutte d'ammoniaque concentrée et 1 goutte de diméthylglyoxime (solution alcoolique à 1 0/0).

Nous avons trouvé P. L. 0,05 γ et C. L. 10^{-6} , soit sensiblement les résultats de Feigl (0,04 γ et 1 : 1.250.000).

Il va de soi que Fe^{II} doit être absent ainsi que les divers ions (Cu , Cr , Mn , Co , Ni) formant des complexes avec la diméthylglyoxime ou encore Ti^{III} qui réduit Fe^{III} comme Sn^{II} . Mais de plus, constatation importante, la présence de fer dans la solution primitive est une cause d'erreur, même si l'on effectue la séparation dichotomique. En effet, il en copécipite avec l'étain par l'hydrogène sulfuré, ainsi que le révèle l'expérience suivante. Un courant prolongé d'hydrogène sulfuré passe dans une solution équimoléculaire de chlorure ferrique et de chlorure stanneux en milieu acide minéral faible. Le précipité de sulfure est lavé à l'eau chaude et centrifugé huit fois de suite ; puis il est dissous dans l'acide chlorhydrique dilué. Une goutte de la solution obtenue donne la réaction avec la diméthylglyoxime ammoniacale, sans qu'il soit nécessaire d'ajouter du chlorure ferrique. De plus, le même phénomène se retrouve à partir d'une solution équimoléculaire de chlorure ferrique et de chlorure d'antimoine. Cette co-précipitation de traces de fer suffisantes pour donner une réaction positive que l'on attribuerait à faux, dans ce dernier cas, à la présence de l'ion stanneux ne permet donc pas de recommander le principe de cette réaction indirecte, lorsqu'on utilise l'hydrogène sulfuré dans l'analyse systématique. *A fortiori*, faut-il proscrire, pour la même raison, des réactifs de Fe^{II} encore plus sensibles, tels que la di-isonitrosoacétone (C. L. 10^{-7}).

5° Réduction du chlorure mercurique. — Étudiée en 1924 par Tananaeff, rappelons-en le principe. En milieu ammoniacal l'ion stanneux réduit le chlorure mercurique jusqu'au mercure, résultat que l'on obtient également avec l'ion antimonieux. Mais en présence d'aniline, base peu dissociée, l'ion stanneux, à l'exclusion de l'ion antimonieux, donne sur papier la tache noire de mercure réduit.

Le papier réactif dont nous nous servons est préparé en trempant des bandes de papier filtre Durieux n° 124 pendant quelques instants dans une solution aqueuse à 4 0/0 de chlorure mercurique et en séchant à l'air. Une concentration supérieure en sel diminue la sensibilité et l'on risque, lors de la réduction, de former du chlorure mercurique qui n'est pas discernable sur papier blanc. Nous avons parfois observé une tache fugace de mercure réduit lorsqu'on touche le papier réactif avec la solution stanneuse, mais la tache disparaît ensuite en présence d'un excès de sel mercurique par formation de sel mercurique blanc.

L'essai est ainsi pratiqué : déposer sur le papier réactif une goutte d'aniline parfaitement incolore ; après absorption complète, toucher la zone marginale de la tache produite avec une pipette capillaire trempée dans la solution stanneuse : une tache brune ou noire se manifeste selon la quantité d'étain mise en jeu. Si celle-ci est très faible, il est bon de toucher deux ou trois fois de suite le même emplacement pour que se manifeste la coloration attendue.

Le pH optimum est compris entre 0 et 3 : virage du bleu de thymol du rouge (pH = 1,2) au jaune (pH = 2,8).

Sn^{IV} est réduit au préalable au moyen de l'aluminium ou du magnésium et de l'acide chlorhydrique.

Dans ces conditions, nous trouvons P. L. 0,35 γ et C. L. 1 : 11.000 tandis que Feigl indique respectivement 0,6 γ et 1 : 83.000, sans précisions quant à la concentration du réactif et au pH.

En présence d'aniline, seul Ti^{III} est susceptible de donner la même réaction que Sn^{II} .

Commodément réalisable, cette réaction dont la sensibilité est assez satisfaisante, apparaît comme la plus spécifique de celles que nous avons étudiées.

Nous avons cherché à améliorer la sensibilité en utilisant des bases plus dissociées que l'aniline ($k = 3,82 \times 10^{-10}$) et moins dissociées que l'ammoniaque ($k = 1,75 \times 10^{-9}$). En présence de pipéridine, de benzylamine, le chlorure antimoineux réduit le chlorure mercurique comme en milieu ammoniacal. L'*o*-toluidine ($k = 2,47 \times 10^{-10}$) a donné sensiblement les mêmes résultats que l'aniline. Par contre, en présence de pyridine ($k = 1,71 \times 10^{-9}$) seuls Sn^{II} et Ti^{III} réduisent le chlorure mercurique, et pour l'étain, la sensibilité est un peu plus grande qu'avec l'aniline : P. L. 0,2 γ et C. L. 1 : 20.000.

Conclusions.

Parmi les cinq réactions étudiées, nous donnons la préférence aux actions réductrices de l'ion stanneux sur la cacothéline et sur le chlorure mercurique en présence d'aniline ou mieux de pyridine, à cause de leur sensibilité et de leur sélectivité. En raison de sa grande sensibilité et de la possibilité de caractériser Sn^{IV} sans réduction préalable au moyen du fer ou de l'aluminium, nous retenons aussi la réaction au dithiol.

Ces trois réactions nous ont permis aisément d'identifier l'étain dans divers médicaments, sur des échantillons de l'ordre du centigramme ou du milligramme et dans certains cas, de fractions du milligramme.

Dans la séparation classique des ions du groupe II par SH_2 et $\text{Sr}(\text{NH}_4)_2$, on pourra procéder de la façon suivante sur la solution des chlorures (Sb et Sn) obtenue après traitement de la solution des sulfosels par l'acide chlorhydrique :

1° L'étain étant à la valence supérieure quelle que soit sa valence initiale dans la liqueur primitive, le dithiol en permet la caractérisation directe ; l'antimoine donne lieu à un précipité jaune clair avec ce réactif et risque tout au plus de diminuer la sensibilité de la réaction de l'étain qui forme un précipité rouge appréciable sur godet de porcelaine, lorsqu'il se trouve seul à la concentration extraordinaire de 10^{-4} .

2° Pour effectuer les réactions au chlorure mercurique et à la cacothéline, il faut réduire au préalable la solution stannique par le magnésium dont l'excès est éliminé par filtration. Une goutte du filtrat suffit pour procéder à l'action sur la cacothéline. Une autre partie du filtrat est amenée à pH compris entre 0 et 3 pour faire l'essai de réduction du chlorure mercurique en présence de pyridine.

(1) R. DELABY et M. LIÉVIN, Sur les stilliréactions de l'antimoine, *Bull. Soc. Chim. France*, 1945, t. 12; R. DELABY et P. FERRAND, Sur les stilliréactions de l'arsenic, *Bull. Soc. Chim. France*, 1945, t. 12. — (2) J. LOZÉ, Thèse Pharmacie, Paris, 1942. — (3) C. J. VAN NIEUWENBURG, W. BOTTER, F. FEIGL, A. S. KOMAROVSKY et N. STRAFFORD, Tableaux des réactifs pour l'analyse minérale (Premier rapport de la Commission internationale des réactions et réactifs nouveaux de l'Union Internationale de Chimie), Leip.ig, 1938.

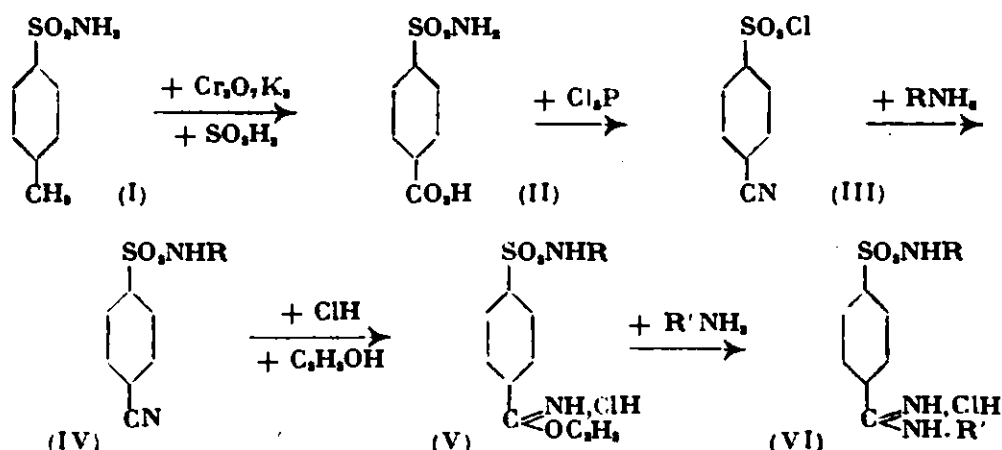
(Faculté de Pharmacie, Paris.)

N° 36. — Sur les sulfamides-amidines. — IV. Parasulfamido-benzamidines substituées à la fois dans les groupements amidine et sulfonamide; par MM. R. DELABY, J.-V. HARISPE et F. BONHOMME (10.10.44).

On a pu lire dans ce *Bulletin* comment nous avons été amenés à préparer la *p*-sulfamido-benzamidine $\text{NH} : \text{C}(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$ (1) et ses dérivés de substitution dans les groupements amidine (2) ou sulfonamide (3). Nous nous proposons maintenant de décrire la préparation et les propriétés des dérivés où l'un et l'autre de ces groupements se trouvent substitués par des radicaux alcoylés, arylés, alicycliques ou hétérocycliques.

Au cours de la synthèse, de telles substitutions retentissent parfois d'une manière inattendue sur la réactivité des composés intermédiaires, si bien que, tout en utilisant les techniques et les matériaux précédemment élaborés, nous avons dû chaque fois mettre au point les conditions optima d'obtention des substances visées. Le présent Mémoire a pour objet de rassembler les observations faites à ce propos et d'en tenter la généralisation dans la mesure où il est possible de le faire. Au surplus, on pourra trouver quelques détails complémentaires dans le travail de l'un de nous (4).

Rappelons tout d'abord le schéma général de ces préparations :



Préparation des chlorhydrates d'imino-esters (V).

Comme Pinner (5), nous avons remarqué que l'excès d'acide chlorhydrique dans la solution alcoolique retarde souvent la cristallisation du chlorhydrate d'amino-ester.

Cet inconvénient, fort marqué avec les solutions saturées en gaz chlorhydrique, a pu être pallié par addition d'éther, qui, dans tous les cas, a provoqué une cristallisation rapide et complète.

Nous pouvons en outre affirmer que la stabilité des chlorhydrates d'iminoester que nous avons obtenus est nettement supérieure à celle de la plupart des produits déjà décrits. En effet, leur conservation en flacons bouchés est excellente, et nous n'avons pas noté d'altération sensible au bout de plusieurs mois.

D'autre part, en milieu aqueux, leur destruction n'est pas très rapide : elle demande près d'un quart d'heure pour les chlorhydrates d'iminoester sulfamido-phénylés, méthylés et benzylés. Cela explique que nous ayons pu préparer des alcoylamidines avec un bon rendement, par action des amines grasses en milieu hydroalcoolique, voire en solution aqueuse, tandis qu'avec l'aniline, dans l'alcool à 30°, le rendement en amidine est abaissé des deux tiers, du fait d'une réaction beaucoup plus lente.

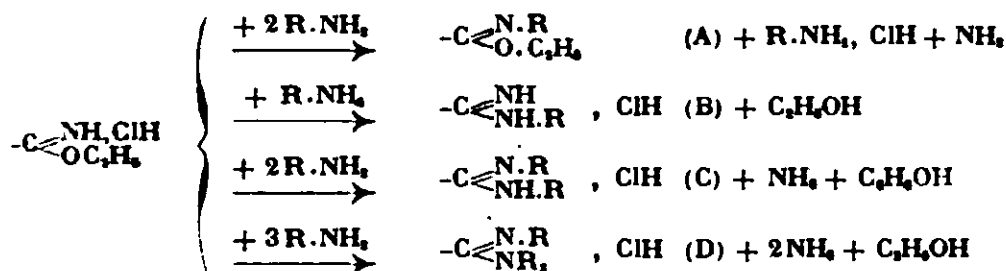
Il se superpose, en effet, deux réactions de vitesses différentes : hydrolyse du chlorhydrate d'iminoester en ester éthylique et formation d'amidine par action de l'amine. Selon les vitesses respectives de chacune de ces réactions, la formation d'amidine peut être prépondérante ou presque nulle.

C'est encore dans cette stabilité des chlorhydrates d'iminoester qu'il faut rechercher l'explication du fait que nous ayons pu les préparer avec de l'alcool absolu commercial, titrant en moyenne 99,5, alors que tous les auteurs recommandent expressément de n'employer qu'un alcool titrant au maximum 2 millièmes d'eau.

Ajoutons enfin que la détermination du point de fusion ne peut servir à identifier et à différencier les chlorhydrates d'iminoester que nous avons préparés. Vers 185°, on observe généralement une décomposition avec élimination de gaz chlorhydrique et formation probable d'amides dont le point de fusion doit être inférieur à cette température.

Préparation des amidines (VI).

A partir des amines primaires $R.NH_2$, il peut se former l'imino-ester substitué (A), l'amidine mono- (B) ou disubstituée symétrique (C), enfin l'amidine tri-substituée (D).



Par action des amines secondaires R_2NH , il ne peut se former que l'amidine di-substituée non symétrique :



Puisque quatre dérivés peuvent naître à partir des amines primaires, nous avons tenté d'élucider l'importance relative des facteurs qui conditionnent l'orientation réactionnelle en étudiant successivement l'influence de la nature de l'imino-ester et de l'amine, de leurs concentrations respectives, de la température et de la durée de réaction, enfin de la nature et de la concentration du milieu de dilution.

La constitution de l'imino-ester a peu d'influence. Tout au plus peut-on signaler que les sulfo-alcoylamides semblent mener rapidement aux amidines di-substituées du type C, tandis que les sulfanilides, toutes choses égales d'ailleurs, ne conduisent qu'aux amidines monosubstituées (B).

Par contre, la nature de l'amine semble bien être le facteur prépondérant. Il faut y distinguer d'abord la basicité ou degré d'ionisation, et d'autre part, le poids moléculaire.

1° Les amines à dissociation notable réagissent plus vite et plus complètement, en fournissant des amidines avec un meilleur rendement, que les bases faibles $K < 10^{-4}$.

C'est ainsi que les méthyl, éthyl et propylamines fournissent des rendements dépassant souvent 90 0/0 tandis qu'avec l'aniline, dans les mêmes conditions, le rendement en amidine est au maximum de 50 0/0 par suite de la formation d'iminoester substitué, ainsi que nous avons pu l'observer à la suite de Pinner. En outre, une faible vitesse de transformation en amidine (cas de l'aniline) peut rendre prépondérante la réaction d'hydrolyse de l'iminoester en ester et ammoniac au détriment du rendement escompté comme l'a montré l'action de l'aniline dans l'alcool à 30° sur le chlorhydrate d'iminoester sulfamidométhylé.

Quant à la diphenylamine, elle ne réagit pas du tout à la température ordinaire, et même à 100°, pendant 3 heures, elle ne donne pratiquement pas d'amidine; pour obtenir la *p-sulfanilido-N-diphényl-benzamidine non symétrique*, il nous a fallu chauffer le mélange : chlorhydrate d'iminoester et amine à 150° pendant 3 heures. Rien de tel ne se produit lorsqu'on fait agir la diméthyl ou la diéthylamine qui réagissent parfaitement à froid.

2° En faisant agir différentes amines sur le chlorhydrate de *p-sulfométhylamido-iminobenzoate d'éthyle* nous avons noté que les rendements en amidines sont d'autant meilleurs que le poids moléculaire de l'amine est plus faible. Ainsi, avec la méthyl et l'éthylamine nous avons obtenu des rendements de 90 0/0 de la théorie, alors qu'avec la cyclohexylamine, le rendement est seulement de 65 0/0.

D'autre part, nous avons remarqué que les deux amines les plus légères de la série grasse, la méthyl et l'éthylamine, la première surtout, ont une réactivité beaucoup plus grande que les autres. Ce sont en effet, les deux seules qui nous aient donné à la température du laboratoire, des amidines NN' disubstituées. Il ne semble pas que cette réactivité soit en rapport avec leur force, car elles ont des constantes de dissociation très voisines de celles de la propylamine qui ne donne pas, dans les mêmes conditions, de tels dérivés.

3° Le cas de la benzylamine présente une double singularité : quoique possédant un coefficient d'ionisation $K_{12} = 2,35 \cdot 10^{-4}$ de l'ordre de celui de l'ammoniaque, cette base aralcoylée manifeste une réactivité comparable à celle de l'aniline, base fort peu dissociée. Opposée au *p-sulfobenzylamido-iminobenzoate d'éthyle*, elle ne fournit en 2 heures, à 100°, que l'amidine monosubstituée. Par contre, à 150°,

elle mène à l'amidine trisubstituée, ce qui a constitué pour nous un exemple unique de cette variété de dérivés.

Concentrations respectives. — Pour nos diverses préparations nous avons employé un gros excès d'amine par rapport à la quantité théorique calculée d'après le poids du chlorhydrate d'iminoester. Pratiquement, nous avons opposé 10 molécules d'amine à 1 de chlorhydrate d'iminoester, suivant en cela les conseils de Pinne pour qui un excès d'amine oriente la réaction du côté de la formation d'amidine alors que le défaut favorise la formation des imino-esters substitués (6).

Pour les amines grasses, cette précaution n'a que peu d'importance, mais elle est essentielle pour l'aniline. Nous avons nous-mêmes vérifié ce fait en faisant agir tantôt 10 molécules et tantôt 2 molécules de cette dernière amine sur une molécule de chlorhydrate de *p*-sulfanilido-iminobenzoate d'éthyle.

Les autres conditions expérimentales étant identiques, nous avons obtenu 45 0/0 de la théorie en amidine base dans le premier cas et seulement 15 0/0 dans le second.

La température à laquelle s'effectue la réaction a une grande importance. Pour la préparation des dérivés NN'-disubstitués, nous avons généralement opéré à 100° et même au-dessus. Pinner dit avoir préparé la diphényl-benzamidine symétrique, et en général, les dérivés NN'-disubstitués, en opérant à haute température. On sait que l'élévation de température augmente la vitesse des réactions, au point de favoriser parfois l'apparition de réactions secondaires.

Dans notre cas, nous n'avons pas noté que l'élévation de température amenât de réactions parasites.

Pour l'obtention des amidines disubstituées symétriques, cette température dépendait directement de la réactivité du mélange : chlorhydrate d'iminoester-amine. En effet, si le mélange méthylamine-chlorhydrate de *p*-sulfométhylamido-iminobenzoate d'éthyle donne en 6 jours à 20° et en 30 minutes à 100° l'amidine diméthylée symétrique, il n'en va pas de même lorsque la réactivité du système est moindre. Ainsi, pour obtenir la *p*-sulfopropylamido-NN'-dipropyl-benzamidine nous avons opéré à 100° et pour la *p*-sulfanilido-NN'-diphénylbenzamidine nous avons dû chauffer le mélange correspondant aux environs de 200°.

Ainsi donc l'élévation de la température, sans changer le sens de la réaction a constamment augmenté la réactivité des systèmes étudiés. Nous n'avons, sur ce point, noté aucune exception.

Durée de la réaction. — Agissant à froid sur une solution alcoolique de méthylamine à 25 0/0, le *p*-sulfométhylamido-imino-benzoate d'éthyle fournit en 20 minutes l'amidine monosubstituée correspondante, et ce n'est qu'au bout de 6 jours de contact qu'on obtient l'amidine disubstituée pure. Dans l'intervalle, on a un mélange des deux amidines. Cette influence n'est pas toujours aussi nette et les iminoesters sulfo-éthyl ou -propylamidés, opposés à l'éthyl- ou propylamine ne donnent naissance qu'aux amidines monosubstituées correspondantes. De même, entre 48 heures et 6 mois, on ne peut déceler la formation que de la *p*-sulfanilido-monophénylbenzamidine.

Dilution de l'amine. — En gros, la réactivité du système n'est sensible à la dilution que si celle-ci est suffisamment importante. C'est ainsi que des solutions alcooliques à 25 0/0 de propylamine et d'allylamine réagissent comme les bases non diluées.

Par contre, la solution de méthylamine à 5 0/0 fournit un mélange d'amidines mono et disubstituée dans la proportion de 20 : 1 tandis que la solution à 25 0/0, toutes choses égales d'ailleurs, aboutit à la proportion de 1 : 2.

Nature du solvant. — Les proportions d'amine et de chlorhydrate d'iminoester que nous avons employées ont toujours été sensiblement les mêmes pour toutes nos préparations : environ 10 molécules d'amine pour 1 molécule de chlorhydrate d'iminoester, soit 10 fois la quantité théorique.

I. — *Action directe de l'amine sans solvant.* — Si la réaction doit se faire à la température du laboratoire, on mélange les produits dans un mortier et on les y laisse réagir pendant le temps voulu.

Si la réaction requiert une température plus élevée, il faut opérer soit en tube scellé, soit à reflux.

Dans l'un et l'autre cas, l'isolement de l'amidine se fait par addition d'éther qui précipite celle-ci et dissout l'excès d'amine.

Nous avons rarement suivi cette technique quoiqu'elle nous ait donné de bons résultats. A la température ordinaire, nous avons obtenu des amidines propylées et allylées monosubstituées, ce qui montre que l'influence de la dilution est assez peu sensible. En opérant à 180°, nous avons pu obtenir la *p*-sulfanilido-NN'-diphénylbenzamidine et à 150° pendant 3 heures la *p*-sulfanilido-N-diphénylben-

amidine non symétrique, par action de l'aniline et de la diphenylamine sur le chlorhydrate d'iminoester sulfamidophényle.

II. — *Action de l'amine en solution alcoolique.* — C'est la technique générale que nous avons très souvent suivie. Nous avons employé, dans la plupart des cas, une solution d'amine dans l'alcool absolu contenant 0,25 g de base par cm³.

Sur le chlorhydrate d'iminoester pulvérisé, on verse la solution alcoolique d'amine il y a échauffement. Le chlorhydrate d'iminoester disparaît rapidement. On laisse ensuite la réaction se poursuivre dans des conditions déterminées de durée et de température.

a) A 0° pendant 1/2 heure à 1 heure pour la préparation des amidines méthylées monosubstituées;

b) A la température du laboratoire pendant une durée en rapport avec la réactivité du mélange pour la préparation des autres amidines monosubstituées ainsi que celle des dérivés disubstitués non symétriques;

c) A 100° en tube scellé pendant 3 heures pour l'obtention des amidines disubstituées symétriques de la série grasse.

L'extraction de l'amidine se fait soit par évaporation de la solution et reprise du résidu si l'amine est volatile; soit par cristallisation par l'éther; soit encore, par précipitation des amidines insolubles dans l'eau par l'ammoniaque.

III. — *Action de l'amine en solution éther-alcoolique.* — C'est un procédé très pratique pour la préparation des amidines monosubstituées et disubstituées non symétriques.

Cette technique nous a été inspirée par un travail de Hill et Rabinowitz (7) qui effectuent la transformation des chlorhydrates d'iminoester en amidines par les amines en milieu étheré. L'inconvénient de ce procédé, que nous avons essayé, est son extrême lenteur: ainsi, après 20 jours à la température de 20°-25°, avec agitation constante, la réaction du chlorhydrate d'iminoester sulfamidophényle avec l'aniline n'était pas encore terminée. Nous avons pu réduire considérablement le temps de réaction par l'addition de 5 0/0 en volume d'alcool absolu.

Voici le détail de ce mode opératoire:

On verse 1 g de chlorhydrate d'iminoester pulvérisé dans 20 cm³ du mélange éther-alcool, à 5 0/0 d'alcool absolu, tenant déjà en solution la quantité habituelle d'amine. On agite énergiquement pendant 5 minutes, puis de temps en temps pendant 4 heures et on laisse la réaction se poursuivre pendant 24 à 48 heures. En opérant de cette façon, nous avons toujours obtenu le chlorhydrate de l'amidine monosubstituée à l'état cristallin. La quantité d'amidine dissoute dans le mélange alcool éther est presque nulle, de l'ordre de 3 à 5 mg tout au plus.

Nous avons pu préparer, en suivant cette technique, presque toutes les amidines monosubstituées et disubstituées non symétriques. La seule contre-indication à l'emploi de l'éther-alcool étant logiquement la trop faible réactivité d'un mélange chlorhydrate d'iminoester et d'amine, on ne peut utiliser ce mode opératoire dans tous les cas.

Un grand avantage pratique de l'emploi du mélange éther-alcool est l'obtention de l'amidine sous forme cristalline, et toujours à l'état de chlorhydrate. On l'isole par simple filtration et on dispose, après lavage à l'éther, d'un produit facile à purifier.

Le fait d'obtenir toujours le chlorhydrate d'amidine lorsque nous opérons en milieu étheré alors qu'en milieu alcoolique nous avons souvent un mélange de chlorhydrate et de base, semble prouver que dans la réaction des amines sur les chlorhydrates d'iminoester il se forme le chlorhydrate d'amidine. En effet, celui-ci, très peu soluble dans l'éther, cristallise; il est ainsi soustrait à l'action ultérieure de l'amine du fait que les chlorhydrates d'amine sont plus solubles dans ce milieu que les chlorhydrates d'amidine. Nous avons vérifié ce fait en prenant les solubilités respectives du chlorhydrate de *p*-sulfobenzylamido-N-benzyl-benzamidine et du chlorhydrate de benzylamine, du chlorhydrate de sulfanilido-N-phénylbenzamidine et du chlorhydrate d'aniline, dans ce mélange éther-alcool:

	0/0
Chlorhydrate de <i>p</i> -sulfobenzylamido-N-benzyl-benzamidine	3,32 mg
Chlorhydrate de benzylamine.....	9,42 —
Chlorhydrate de <i>p</i> -sulfanilido-N-phénylbenzamidine	9,70 —
Chlorhydrate d'aniline	30,25 —

Ces solubilités ont été déterminées avec une approximation de 2 0/0 par dosage du chlore ionisable (Charpentier-Volhard) sur le résidu, repris par l'eau, de l'évaporation de 100 cm³ de solution éthero-alcoolique saturée.

Purification des amidines.

Les amidines solubles dans l'eau (cas des dérivés de substitution en série grasse) sont purifiées par recristallisation des chlorhydrates dans l'alcool-éther de la façon suivante:

Le chlorhydrate d'amidine est mis en solution dans la quantité minima d'alcool à 96° chaud. Après refroidissement, on ajoute de l'éther jusqu'à apparition d'un louche persistant puis on laisse au repos à la glacière. On obtient ainsi de beaux cristaux, purs après deux cristallisations. Pour certains chlorhydrates d'amidine difficilement cristallisables, il faut employer l'alcool absolu et l'éther anhydre.

Les amidines insolubles dans l'eau sont précipitées de leurs sels en solution aqueuse par l'ammoniaque, puis recristallisées dans l'alcool à 96° chaud. On peut aussi les purifier à l'état de chlorhydrates en opérant comme précédemment.

Amidines disubstituées.

Nous avons pu préparer les amidines NN'-disubstituées en partant non des chlorhydrates d'iminoester mais des chlorhydrates d'amidine monosubstituée et en faisant agir les amines, à chaud, sur ceux-ci.

Nous avons essayé par ce procédé d'obtenir une amidine disubstituée NN' avec deux radicaux différents en faisant agir la propylamine sur le chlorhydrate de *p*-sulfonéthylamido-N-éthyl-benzamidine, en tube scellé à 100° pendant deux heures. D'après les résultats des dosages de chlore et d'azote il semble que nous ayons obtenu, non l'amidine disubstituée éthyl-propyl, mais le dérivé NN'-dipropyl. Toutefois, ce produit cristallise très difficilement car il est hygroscopique et sa purification n'a pu être faite comme nous l'aurions désiré.

Analyse :

Trouvé N 11,67 et 11,44 ClH 10,20.

Calculé pour $C_{11}H_{18}O_2N_2SCl$: N 12,07 ClH 10,48.

Pour le dérivé NN'-éthyl-propyl, soit $C_{14}H_{22}O_2N_2SCl$, on aurait :

N 12,65 ClH 10,95.

Essais de préparation d'amidines trisubstituées.

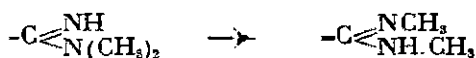
En faisant agir à haute température (180°) pendant 3 heures la benzylamine sur le chlorhydrate de l'amidine monobenzylée, en vue de préparer le dérivé NN' disubstitué, nous avons obtenu l'amidine tribenzylée. Par action de la benzylamine sur le chlorhydrate d'iminoester correspondant à des températures voisines nous sommes parvenus au même résultat. En aucun cas, nous n'avons noté la formation de l'amidine NN' dibenzylée. Si le temps de réaction ou la température sont insuffisants on obtient soit l'amidine monosubstituée, soit un mélange de dérivé mono- et trisubstitué.

Nous avons alors essayé de préparer d'autres dérivés trisubstitués par action d'amines des séries grasses et aromatiques sur les chlorhydrates d'iminoesters. Nous avons échoué dans cette tentative et il ressort de ces expériences :

1° Que les amidines NN' disubstituées de la série grasse subissent à haute température une alcoololyse avec transformation en amide qui empêche toute action ultérieure de l'amine pour donner le dérivé trisubstitué;

2° Que les amidines NN' diphenylés, beaucoup plus stables que les précédentes, ne réagissent pas avec l'aniline au-dessous de 200° pour donner les dérivés trisubstitués. Nous n'avons pas dépassé cette température pour ne pas risquer l'élimination du groupement SO_2 .

Notons enfin que nous avons échoué dans un essai de préparation d'une amidine triméthylée par action d'une solution alcoolique à 33 0/0 de méthylamine en tube scellé à 100° pendant 2 heures sur le chlorhydrate de *p*-sulfométhylamido-N-diméthyl-benzamidine non symétrique. Le produit que nous avons obtenu a été identifié au chlorhydrate de *p*-sulfométhylamido-NN'-diméthyl-benzamidine symétrique. Il ne s'est donc produit qu'une simple isomérisation :

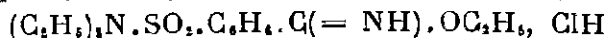


PARTIE EXPÉRIMENTALE.

p-sulfo - diéthylamido - benzonitrile ou (*p* - N - diéthylsulfamido-benzonitrile) $CN.C_6H_4.SO_2N(C_2H_5)_2$ (chlorure de *p*-cyano benzène sulfonyle et diéthylamine en solution alcoolique à 10 0/0).

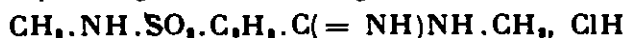
Paillettes brillantes (eau bouillante). F. 94°. Rendement 80 0/0.

Chlorhydrate de p-sulfo-diéthylamido-iminobenzoate d'éthyle :



(solution alcoolique du nitrile précédent, saturée de ClH sec à 0°, puis précipitation par l'éther sec). Courtes aiguilles incolores.

Chlorhydrate de p-sulfo-méthylamido-N-méthylbenzamidine :



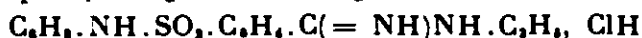
(cf préparation p. 153). Prismes rhombiques incolores, de saveur très amère, très solubles dans l'eau, solubles dans l'acétone, beaucoup moins dans l'alcool absolu froid, presque insolubles dans l'éther et l'éther de pétrole. F. 242° (corr.). En solution aqueuse, la base n'est pas déplacée par l'ammoniaque. La base libre, soluble dans l'eau, n'est donc pas précipitée par la soude.

Analyse :

Trouvé H 5,46 5,42 C 40,95 40,81 N 16,09 16,08; chlore ionisable (Charpentier-Volhard) ClH 13,50.

Calculé pour $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}\text{Cl}$: H 5,35 C 40,98 N 15,93 ClH 13,44.

Chlorhydrate de p-sulfonéthylamido-N-éthylbenzamidine :



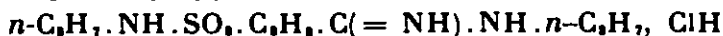
Petits cristaux aciculaires en masses irrégulières, fortement amers. Très soluble dans l'eau, l'alcool, l'acétone. Presque complètement insoluble dans l'éther et l'éther de pétrole. F. 190° (corr.). La cristallisation est particulièrement difficile, comme pour tous les dérivés *éthylés* de la benzamidine. La base n'est pas déplacée par l'ammoniaque.

Analyse :

Trouvé N 14,21 14,17 ClH 12,32.

Calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}\text{Cl}$: N 14,40 ClH 12,49.

Chlorhydrate de p-sulfo-propylamido-N-propylbenzamidine :



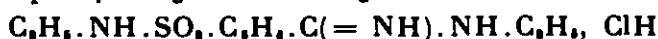
Aiguilles ou prismes incolores, très amers, très solubles dans l'eau, l'alcool et l'acétone, peu solubles dans l'éther. F. 191° (corr.). Par addition d'ammoniaque la base précipite, ce qui la différencie des deux dérivés précédents.

Analyse :

Trouvé N 13,14 13,04 ClH 11,26.

Calculé pour $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}\text{Cl}$: N 13,13 ClH 11,39.

Chlorhydrate de p-sulfonallylamido-N-allylbenzamidine :



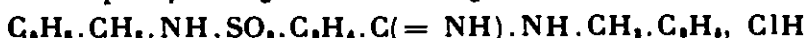
Petites aiguilles incolores très amères, très solubles dans l'eau et l'alcool, très peu solubles dans l'éther. F. 171° (corr.). La solution aqueuse se trouble par addition d'ammoniaque, la base libre étant peu soluble.

Analyse :

Trouvé N 13,35 13,16.

Calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}\text{Cl}$: N 13,30.

Chlorhydrate de p-sulfo-benzylamido-N-benzylbenzamidine :



Aiguilles ou paillettes incolores, amères. La solubilité dans l'eau, faible à froid, augmente considérablement avec la température. Très soluble dans l'alcool, très peu dans l'éther. F. 213° (corr.). De la solution aqueuse, l'ammoniaque précipite la *base libre*, belles aiguilles incolores (alcool) insipides, peu solubles dans l'alcool et dans l'éther. F. 179° (corr.).

Analyses :

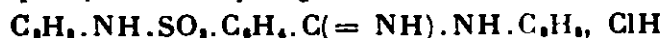
Chlorhydrate $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}\text{Cl}$:

Trouvé N 9,89 10,01. Calculé N 10,10.

Base $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$:

Trouvé N 11,08 10,99. Calculé N 11,06.

Chlorhydrate de p-sulfanilido-N-phénylbenzamidine :



Fines aiguilles incolores, solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther. F. 181°-182° (corr.).

Analyse :

Trouvé H 5,25 5,17 C 64,69 64,96 N 11,98 11,99.

Calculé pour $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}\text{Cl}$: H 4,87 C 64,93 N 11,95.

Base libre, précipitée par l'ammoniaque, lamelles d'un blanc nacré ou petits prismes incolores à faces rhombiques. Très peu soluble dans l'eau. Assez soluble dans l'alcool, surtout à chaud. Peu soluble dans l'éther. F. 193°,5 (corr.).

Chlorhydrate de p-sulfo- α -pyridylamido-N- α -pyridylbenzamidine :



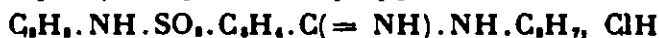
Poudre chamois, microcristalline, peu amère, soluble dans l'eau très soluble dans l'alcool et très peu dans l'éther. F. 217° (corr.).

Analyse :

Trouvé 17,24 16,97 ClH 9,10.

Calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{S, Cl}$ N 17,96 ClH 9,35.

Chlorhydrate de p-sulfonéthylamido-N-propylbenzamidine :



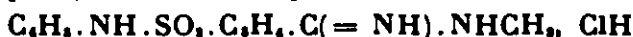
Fines aiguilles incolores, amères. F. 182° (corr.).

Analyse :

Trouvé N 13,48 13,86.

Calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2\text{S, Cl}$ N 13,74.

Chlorhydrate de p-sulfanilido-N-méthylbenzamidine :



Aiguilles trapues, jaune pâle, amères (eau chaude), peu solubles dans l'eau froide.

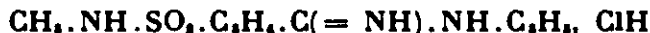
Base libre, paillettes incolores, insolubles dans l'eau, très peu solubles dans l'alcool, même chaud. F. 247° (corr.).

Analyse :

Trouvé N 14,60 14,54.

Calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ N 14,52.

Chlorhydrate de p-sulfométhylamido-N-phénylbenzamidine :



Aiguilles incolores, amères, solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther.

Base libre, très petites aiguilles incolores, insipides, insolubles dans l'eau, solubles dans les acides dilués, dans l'alcool chaud, peu dans l'éther. F. 213° (corr.).

Analyse :

Trouvé N 14,45 14,68.

Calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ N 14,52.

Chlorhydrate de p-sulfométhylamido-N-cyclohexylbenzamidine :



Fines aiguilles incolores, amères. F. 200°,5 (corr.).

Analyse :

Trouvé N 12,38 12,80.

Calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2\text{S, Cl}$ N 12,66.

Chlorhydrate de p-sulfo-méthylamido-N- α -pyridylbenzamidine :



Petits grains cristallins, chamois clair, assez peu amers. F. 180° (corr.).

Analyse :

Trouvé N 16,45 17,31.

Calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{S, Cl}$ N 17,14.

Chlorhydrate de p-sulfo-méthylamido-NN'-diméthylbenzamidine (sym.) :



obtenu à partir de l'iminoester, par action de la méthylamine à froid prolongée durant 6 jours, ou à 100° (tube scellé) pendant 45 minutes. Aiguilles incolores, amères, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool absolu froid, insolubles dans l'éther et l'éther de pétrole. F. 270° (corr.).

La base n'est pas déplacée par l'ammoniaque, et, soluble dans l'eau, ne précipite pas par la soude.

Analyse :

Trouvé H 5,63 5,83 C 43,58 42,89 N 15,11 15,10.

Calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{S, Cl}$ H 5,80 C 43,23 N 15,13.

Chlorhydrate de p-sulfo-éthylamido-NN'-diéthylbenzamidine (sym.) :

Contrairement au précédent, ce dérivé ne se forme pas à froid, mais requiert 2 heures de chauffage à 100°. Petites aiguilles incolores, amères, très solubles dans l'eau. F. 228° (corr.). La solution aqueuse ne précipite ni par la soude, ni par l'ammoniaque.

Analyse :

Trouvé N 13,17 13,07.

Calculé pour $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}\text{Cl}$ N 13,13.

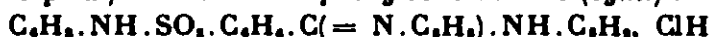
Chlorhydrate de p-sulfo-propylamido-NN'-dipropylbenzamidine (sym.) :

Courtes aiguilles incolores, très amères. F. 195°,5 (corr.). La solution aqueuse ne précipite ni par l'ammoniaque, ni par la soude, contrairement à celle de l'homologue monopropylé.

Analyse :

Trouvé N 11,70 11,64.

Calculé pour $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}\text{Cl}$ N 11,61.

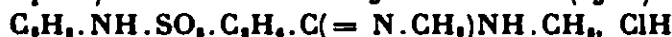
Chlorhydrate de p-sulfanilido-NN'-diphénylbenzamidine (sym.) :

(Trois heures de chauffage à 180°-190° en vase ouvert ou tube scellé).

Aiguilles incolores ou prismes rhombiques, insipides, peu solubles dans l'eau et l'alcool froid, insolubles dans l'éther F. 252° (corr.).

Analyse :

Trouvé N 8,91 9,09 Calculé 9,05.

Chlorhydrate de p-sulfanilido-NN'-diméthylbenzamidine (sym.) :

Aiguilles incolores, amères, peu solubles dans l'eau froide.

Base libre : poudre microcristalline, ou courtes aiguilles jaunâtres, insipides, très peu solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther. F. 281°-282° (corr.).

Analyse :

Trouvé N 13,79 13,88. Calculé 13,85.

Chlorhydrate de p-sulfométhylamido-NN'-diphénylbenzamidine (sym.) :

Très petites aiguilles, légèrement jaunâtres, peu amères, très peu solubles dans l'eau froide. F. 223°,5 (corr.).

Analyse :

Trouvé N 10,32 10,54. Calculé 10,45.

Base libre, fines aiguilles incolores (alcool), insipides, insolubles dans l'eau.

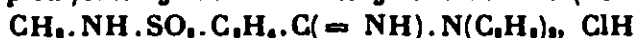
Chlorhydrate de p-sulfométhylamido-N-diméthylbenzamidine (non sym.) :

(A partir d'une solution éthero-alcoolique de diméthylamine). Courtes aiguilles (alcool-éther) ou prismes rhombiques (alcool absolu) incolores, très amers, très solubles dans l'eau, assez peu dans l'alcool absolu froid, insolubles dans l'éther. F. 257°-258° (corr.). La solution aqueuse ne précipite ni par la soude, ni par l'ammoniaque.

Analyses :

Trouvé H 5,70 6,02 C 42,24 42,48 N 15,02 14,99.

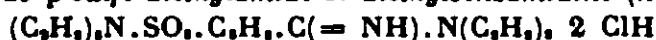
Calculé pour $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}\text{Cl}$ H 5,80 C 43,23 N 15,13.

Chlorhydrate de p-sulfométhylamido-N-diéthylbenzamidine (non sym.).

Aiguilles presque incolores (éther anhydre + alcool absolu), hygroscopiques, très amères, très solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther. F. 179°. Base libre soluble dans l'eau.

Analyse :

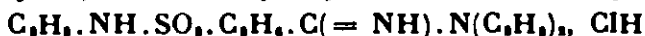
Trouvé N 13,14 12,97. Calculé 13,13.

Dichlorhydrate de p-sulfo-diéthylamido-N-diéthylbenzamidine (non sym.) :

(Seul dérivé de cette série contenant 2 ClH). Très petites aiguilles, incolores, très amères, hygroscopiques, très solubles dans l'eau et l'alcool.

Analyse :

Trouvé N 10,63 10,40 ClH 19,08.

Calculé pour $C_{12}H_{11}O_2N_2S$, N 10,93 ClH 18,97.*Chlorhydrate de p-sulfanilido-N-diphénylbenzamidine (non sym.) :*

Par simple recristallisation dans l'alcool à 50°, le chlorhydrate se décompose et on aboutit à la base libre : paillettes brillantes, incolores, insipides. F. 220° (corr.).

Analyse :

Trouvé N 9,85 10,11 Calculé 9,83.

p-Sulfo-benzylamido-NN'-tribenzylbenzamidine :

(Chauffage de l'imino-ester et de la benzylamine en tube scellé 1 heure à 180°). Cette amidine n'a pas fourni de chlorhydrate, même par recristallisation dans l'alcool saturé de ClH. *Base libre*, petites paillettes brillantes, incolores, insipides insolubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool fort, surtout à chaud, peu solubles dans l'éther. F. 167°,5 (corr.).

Analyse :

Trouvé N 7,41 7,41 Calculé 7,50.

Conclusions.

1° Les chlorhydrates d'imino-esters parasulfamidés sont remarquablement stables. Leur relative résistance à l'hydrolyse a permis de les obtenir au sein d'un milieu non rigoureusement anhydre, et, corrélativement, ils ont pu fournir des amidines à partir des amines en solution hydro-alcoolique ou même aqueuse.

2° Les amines, réagissant sur les imino-esters, peuvent conduire, soit aux imino-esters substitués, soit aux amidines mono, di ou trisubstituées. Cherchant à démêler quels facteurs influent sur ces diverses orientations, nous avons reconnu l'importance de la basicité de l'amine, de son poids moléculaire, de la température et de la durée de réaction, sur le rendement en amidine et sur son degré de substitution. Enfin, la formation d'imino-ester substitué risque de devenir prépondérante quand on n'utilise pas un grand excès d'amine;

3° Au lieu d'amidine di-benzylée symétrique, nous avons abouti au dérivé trisubstitué. C'est le seul composé de ce type que nous ayons pu obtenir. Les tentatives conduites à partir d'amines différentes ont échoué, soit par pyrolyse de la molécule, soit par alcoololyse et dégradation de l'amidine disubstituée, soit enfin par réarrangement intra-moléculaire du dérivé disubstitué non symétrique en son isomère symétrique;

4° Les sulfamido-benzamidines multi-substituées étant d'autant moins solubles dans l'eau que les substitutions sont le fait de radicaux de plus haut poids moléculaire, nous avons dû nous borner aux termes les plus simples de chaque série à fin d'en ménager l'éventuelle utilisation pharmacologique. Par suite des circonstances, une telle étude n'a pu être encore ébauchée;

5° A la différence de la benzamidine, ces sulfamido-benzamidines sont des bases stables, non hydrolysables en amides par l'eau bouillante (rôle stabilisant du radical *p*-sulfamidé). Elles sont monobasiques, sauf la *p*-sulfo-diéthylamido-*N*-diéthylbenzamidine non symétrique, qui donne un dichlorhydrate;

6° Au sein d'une même série, les points de fusion des bases décroissent dans l'ordre; amidine disubstituée symétrique, non symétrique, monosubstituée. (Exception pour le dérivé diéthylé non symétrique qui fond plus bas que le mono-éthylé);

7° La substitution des H amidiniques par les radicaux CH_3 ou C_6H_5 mène à des bases relativement fortes, non déplacées par l'ammoniaque;

8° Les dérivés solubles possèdent tous une amertume caractéristique. Les plus amers sont les dérivés *n*-propylés à l'amidine. Puis viennent les dérivés méthylés éthylés et allylés. Les dérivés arylés et aralcylés sont peu amers.

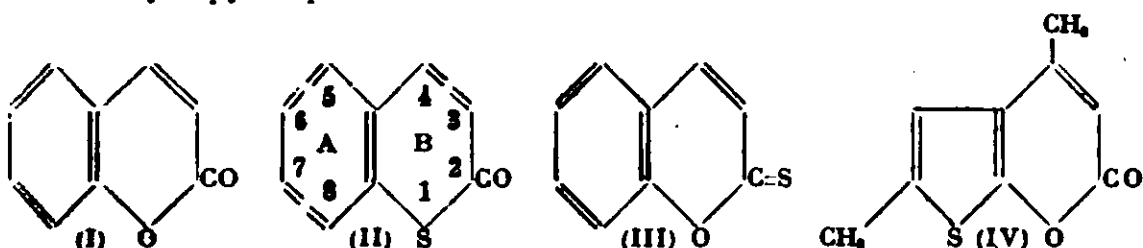
(1) R. DELABY et J. V. HARISPE, *Bull. Soc. Chim. France*, 1943, 10, 580-584). — (2) R. DELABY, J. V. HARISPE et S. H. FENARD, *Bull. Soc. Chim. France*, 1944, 11, 227-234. — (3) R. DELABY, J. V. HARISPE et Y. CHEVRIER, *Bull. Soc. Chim. France*, 1944, 11, 234-241. — (4) F. BONHOMME, *Contribution à l'étude des sulfamides-amidines*, thèse Pharmacie, Paris, 1944. — (5) A. PINNER, *Die Imidoather*, Berlin, 1892, 2-13 et 53-54. — (6) A. PINNER, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1895, 28, 473-490. — (7) J. A. HILL et I. RABINOWITZ, *J. am. chem. Soc.*, 1926, 48, 732.

N° 37. — Nouvelles recherches sur les isostères soufrés des coumarines. Dérivés des thio-5 coumarines; par M. C. MENTZER, M^{lle} D. BILLET, D. MOLHO et DAT XUONG. (20.7.44).

Les auteurs décrivent un certain nombre de coumarines nouvelles renfermant un atome de soufre à la place de l'un des groupements $\text{CH}=\text{CH}$ du noyau aromatique.

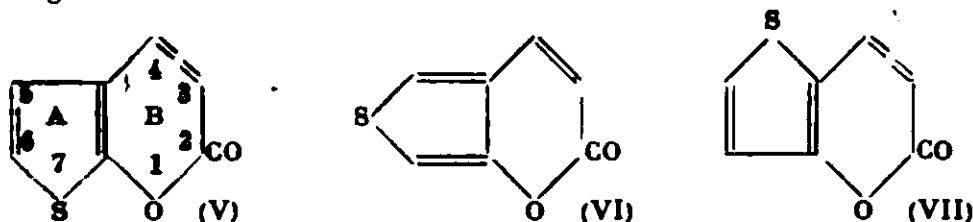
Parallèlement à la chimie du benzène, il s'est développé au cours de ces cinquante dernières années une chimie du thiophène. Dans un grand nombre de médicaments et de matières colorantes, l'un des groupements $\text{CH}=\text{CH}$ -nucléaires a été remplacé par un atome de soufre et les « isostères » ainsi obtenus présentent des propriétés physiques, chimiques et physiologiques analogues à celles des dérivés aromatiques correspondants. Parmi les principaux isostères soufrés actuellement connus, citons entre autres ceux de la cocaïne (1), de l'atropine (2), de l'atophan (3), du gardénal (4), de la novocalne (5), de la vitamine PP (6), des carbures cancérogènes (diméthyl-9.10-benzanthracène-1.2) (7), du dagénan (8), etc. En général, la toxicité de ces dérivés est plus faible que celle des isostères non soufrés correspondants (9). Parfois comme dans le cas de l'isostère du dagénan, leur valeur thérapeutique est supérieure.

Mais si évoluée qu'elle soit, cette chimie du thiophène est loin d'avoir atteint son entier développement et il existe encore à l'heure actuelle un très grand nombre de classes de substances dont on ne connaît pas d'isostères soufrés. C'est ainsi que la grande famille des coumarines (I) qui compte pourtant un nombre imposant de dérivés physiologiquement intéressants, n'a pas encore été étudiée sous cet angle. Les seules coumarines soufrées signalées dans la littérature dérivent de la thio-1 (II) et de la thio-2-coumarine (III) c'est-à-dire renferment l'atome de soufre dans le noyau pyronique :



Le noyau benzénique par contre subsiste dans tous ces dérivés. Son remplacement par l'hétérocycle thiophène n'ayant pas encore été envisagé jusqu'ici, nous nous sommes attelés à cette tâche, et pour commencer, deux d'entre nous ont préparé la diméthyl-4.6-thiophéno-pyrone-1.2 (IV), le premier isostère d'une coumarine qui soit soufré dans le noyau aromatique (20).

Il apparaît aujourd'hui que la dénomination de thiophénopyrones que nous avons proposée à l'époque, manque de précision. En effet, les coumarines soufrées dans le cycle benzénique peuvent dériver de l'une des trois formules fondamentales V, VI ou VII, cela dépend uniquement de la place du groupement $\text{CH}=\text{CH}$ -ayant été échangé.

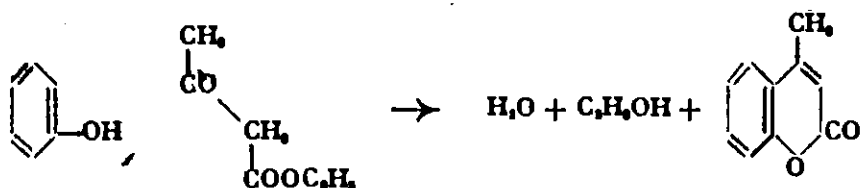


En examinant ces formules, on peut se rendre compte que le terme de thiophénopyrone s'applique aussi bien à V, à VI, et à VII et ne permet pas d'exprimer avec clarté les différences existant entre ces trois types de combinaisons. Aussi pour éviter les confusions, nous préconisons l'appellation de « thio-coumarines » et nous intercalons entre le préfixe thio et le mot coumarine, un numéro indiquant la position de l'atome de soufre dans le noyau A. Ainsi les corps ayant la configuration V seront des thio-7 coumarines; de même les formules VI et VII correspondent respectivement aux thio-6 et aux thio-5-coumarines. Quant à la diméthyl-4.6-thiophénopyrone déjà décrite (IV), nous l'appellerons dorénavant diméthyl-4.6-thio-7-coumarine.

Nous avons vu dans la précédente communication que ce dernier dérivé peut être synthétisé par application de la méthode de Pechmann au thioténol et à l'acétyl-acétate d'éthyle. Dans le présent mémoire, nous allons étudier dans quelle mesure cette méthode peut être généralisée à d'autres dérivés de la série du thiophène.

Mais tout d'abord nous allons rappeler quel rôle de premier ordre la réaction de Pechmann (10) a joué dans l'élaboration de nos connaissances sur les coumarines

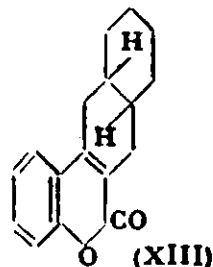
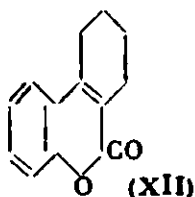
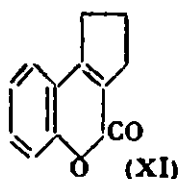
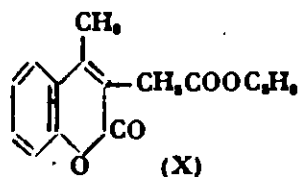
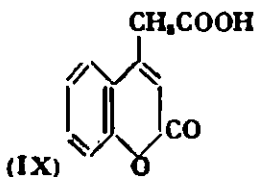
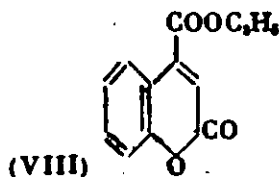
ordinaires (benzopyrones-1.2). Appliquée tout d'abord à l'acétylacétate d'éthyle et aux phénols de la façon suivante :



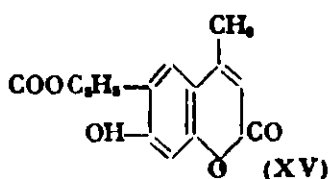
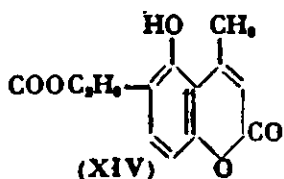
elle a permis de préparer avec d'excellents rendements les diméthyl-4.7 et 4.6 coumarines en partant du méta et du paracrésol, la méthyl-4-hydroxy-7 coumarine ou méthyl-ombelliférone en partant de la résorcine, etc. D'une façon générale, tous les phénols peuvent être utilisés à condition que le noyau aromatique soit substitué par l'un des groupements suivants : méthyle, oxhydrile, méthoxy. Le phénol ordinaire non substitué, ainsi que les phénols halogénés, réagissent très mal, et la présence d'un groupement NO₂, COOH ou COOC₂H₅ sur le noyau, en supprimant la mobilité de l'hydrogène en ortho par rapport à l'oxhydrile phénolique, inhibe complètement la cyclisation (11). D'autre part, à la place de l'acétylacétate d'éthyle, d'autres esters β cétoniques peuvent se condenser avec les dérivés phénoliques, si bien que le nombre de coumarines ainsi accessibles devient pratiquement illimité. Parmi les esters ou acides utilisés, les plus intéressants à signaler sont :

- a) L'oxalacétate d'éthyle (12);
- b) L'acide acétone-dicarbonique (13);
- c) L'acétysuccinate d'éthyle (14);
- d) Les cyclopentanone, cyclohexanone et *trans*-décanone-carbonates d'éthyle (15).

Grâce à la réactivité de tous ces corps, il a été possible de synthétiser les esters et les acides coumarines-4-carboniques (VIII), 4-acétiques (IX), 3-acétiques (X) ainsi que les cyclopenténo, cyclohexéno et *trans* octalino-3.4-coumarines (XI XII et XIII).

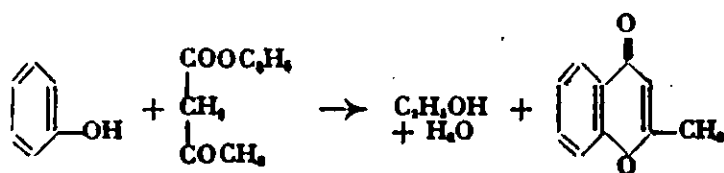


L'agent de déshydratation utilisé dans la plupart de ces condensations a été l'acide sulfurique à 75 0/0 ou même à 90 0/0 qui donne en général de bons rendements. Pour éviter des réactions secondaires de sulfonation, on a parfois avantage à opérer plutôt en présence de Cl₂Zn, de PO₄H₃, d'acétate de sodium fondu, d'anhydride borique (16), d'acide chlorhydrique (17) ou de chlorure d'aluminium (18). Grâce à ce dernier, la cyclisation peut se faire dans le cas des diphenols-1.3 entre les deux oxhydriles avec formation de 5 oxycoumarines (XIV), alors qu'avec les déshydratants courants, ce sont les 7-oxycoumarines (XV) qui ont tendance à se former (18) :



L'anhydride phosphorique a été également préconisé, mais il faut craindre, en l'utilisant, d'accrocher la molécule d'ester cétonique à l'envers, le groupement cétonique se fixant sur l'oxhydrile et le carboxéthyle réagissant avec l'hydrogène du carbone nucléaire voisin.

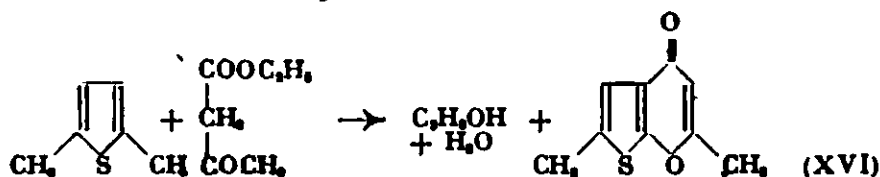
Une telle réaction, découverte par Petchek et Simonis (19), aboutit à la synthèse de chromones conformément au schéma suivant :



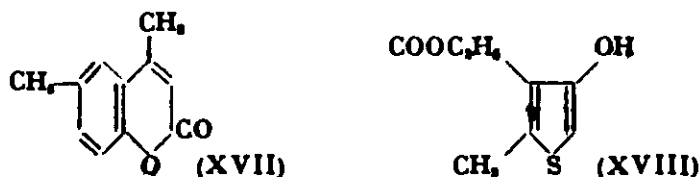
Ce bref aperçu montre combien de possibilités sont incluses dans cette seule méthode de cyclisation, qui peut être orientée vers la synthèse de tels corps ou groupes de corps bien déterminés, suivant les déshydratants, les esters ou les substances phénoliques utilisées.

Ces possibilités ont été mises à profit au cours des dix dernières années, et tout particulièrement par l'école hindoue, qui a préparé une foule de coumarines et de chromones nouvelles ayant plus ou moins de rapports avec des dérivés analogues existants dans la nature. Mais toutes les synthèses dans ce domaine ont été effectuées en partant de substances oxyhydrilées aromatiques (phénols ou naphtols). Avec les hétérocycles, de telles condensations n'ont pas encore été tentées. Nous nous sommes donc engagés dans cette voie et pour les raisons indiquées plus haut, nous avons choisi le thiophène, qui parmi les hétérocycles est certainement celui qui se rapproche le plus du benzène. Avec le thioténol et l'acétylacétate d'éthyle, la condensation marche bien et il se forme la diméthyl-4,6-thio-7-coumarine déjà citée (20).

L'analyse seule de cette substance ne nous permettait pas d'en affirmer la constitution. En effet, la réaction entre le thioténol et l'acétylacétate d'éthyle aurait pu aboutir à la chromone XVI de la façon suivante :



Cette dernière réaction n'a pas eu lieu ; en effet, la substance obtenue se rapproche par ses propriétés (point de fusion, odeur et spectre ultra-violet) de la diméthyl-4,6-coumarine XVII (20).



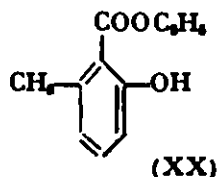
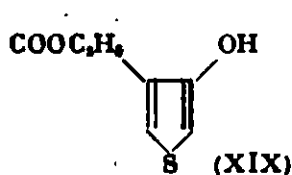
Un autre argument en faveur de la structure coumarinique est l'insolubilité dans l'acide chlorhydrique, dans lequel les chromones se dissolvent toujours avec facilité.

Ayant donc réussi la synthèse d'une thio-7 coumarine, nous avons essayé également de préparer des thio-5-coumarines et cela en condensant les esters β -cétoniques avec des dérivés de l'oxy-3-thiophène. De tous ces dérivés, l'oxy-3-méthyl-5-thiophène carbonate d'éthyle-4 (XVIII) de Benary (21) est le plus facilement accessible.

Cependant, nous avons vu précédemment que parmi les phénols de la série aromatique, seuls sont capables de réagir ceux qui ne possèdent pas de groupements NO_2 , COOH ou $\text{COO C}_2\text{H}_5$ sur le noyau. Avec le corps XVIII, sur lequel se trouve justement fixé un carboxéthyle, l'occasion se présentait donc de vérifier si l'effet inhibiteur de tels groupements se manifeste également chez les phénols de la série du thiophène. A première vue, il ne semble pas en être ainsi. En effet, l'oxy-3-méthyl-5-thiophène-carbonate d'éthyle se prête particulièrement bien à la condensation de Pechmann et les rendements en thio-coumarines sont même meilleurs qu'avec le thioténol. Mais peut-on en conclure que l'effet d'inhibition du groupement carboxéthyle s'annule quand on passe des phénols aromatiques aux phénols du thiophène ? Les faits actuellement connus ne permettent pas de l'affirmer. En effet, il est fort possible que le groupement méthyle en ortho par rapport au carboxéthyle neutralise complètement l'effet de ce dernier.

Ce CH_3 , comme on le voit se trouve en méta par rapport à l'OH phénolique, c'est-à-dire à la position qui lui permet de favoriser la condensation de Pechmann avec le maximum d'efficacité. Pour prouver l'exactitude de ce point de vue, il faudrait vérifier que le thiophène-salicylate d'éthyle non méthylé (XIX) est incapable de réagir et que de son côté le méthyl-6-salicylate d'éthyle (XX) réagit aussi

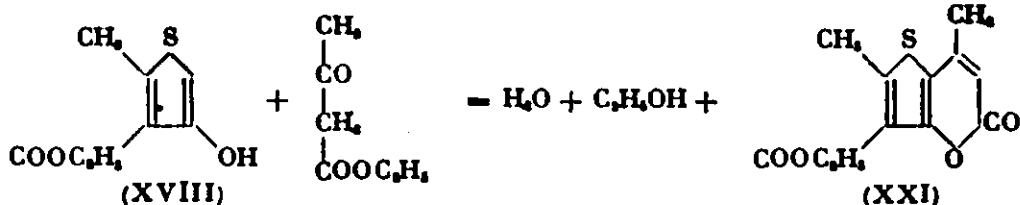
facilement que son isostère soufré. Malheureusement, les corps XIX et XX sont inaccessibles pour le moment.



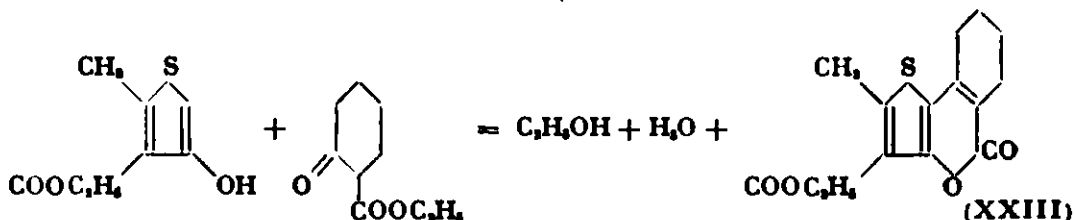
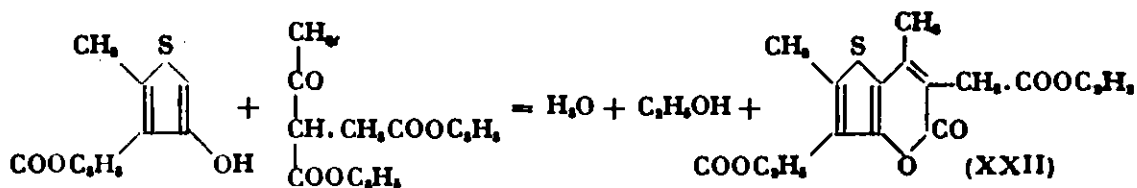
Par contre, si nous n'avons pas jusqu'ici trouvé de preuve directe permettant de conclure à la neutralisation de l'effet inhibiteur du carboxéthyle par le groupement méthyle, il a pu être démontré que le groupement OH possède bien ce pouvoir neutralisant. En effet, comme nous l'avons vu, le salicylate d'éthyle ne donne pas de coumarines, mais il suffit de fixer un deuxième oxyhydrile sur le noyau pour qu'il se combine aux esters β -cétoniques. Ainsi le résorcyate d'éthyle condensé avec l'acétylacétate, fournit le méthyl-4-oxy-7-coumarine-6-carbonate d'éthyle avec de très bons rendements (18). Le groupement OH est également capable de supprimer l'action empêchante des halogènes, comme le montre l'aptitude réactionnelle de la chlororésorcine, bien plus grande que celle du chlorophénol (22). Par analogie à ces antagonismes OH-COOC₂H₅ et OH-halogène, nous pouvons donc également admettre en attendant l'existence de l'antagonisme méthyle-COOC₂H₅, et expliquer ainsi la facile formation des dérivés du thio-5-coumarine carbonate d'éthyle.

Voici maintenant les nouveaux dérivés de la thio-5-coumarine dont la synthèse a pu être réalisée :

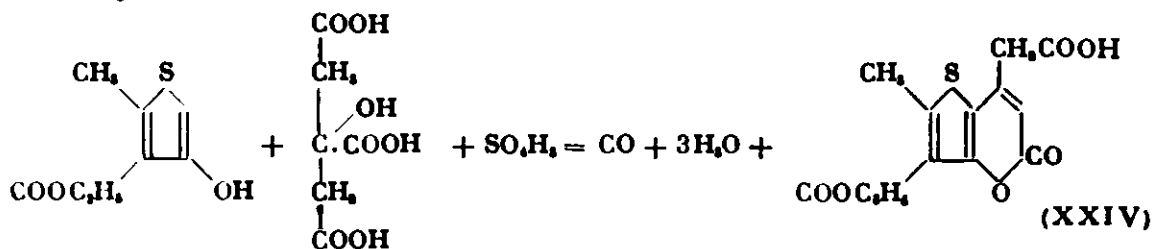
Tout d'abord, en condensant l'ester XVIII avec l'acétyl-acétate d'éthyle en présence d'acide sulfurique concentré, il s'est formé le diméthyl-4.6-thio-5-coumarine-carbonate d'éthyle-7 (XXI), conformément à l'équation suivante :



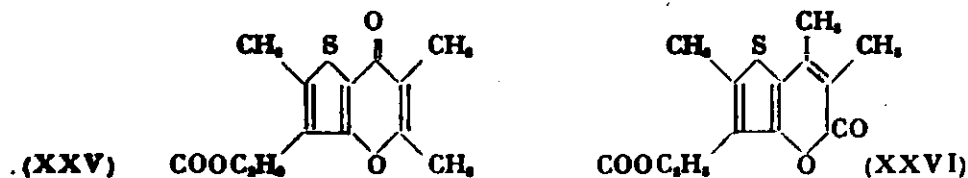
D'autres esters β -cétoniques, comme l'acétyl-succinate d'éthyle et le cyclohexanone-carbonate d'éthyle, réagissent d'une façon tout à fait analogue en fournissant respectivement les thio-coumarines XXII et XXIII.



L'acide acétone-dicarbonique a pu être également condensé en l'acide thio-5-coumarine-acétique-4 correspondant (XXIV). Comme cela a déjà pu être observé dans la série des acides coumarine-4-acétiques ordinaires, il n'est pas nécessaire dans ce cas d'utiliser un acide acétone-dicarbonique purifié, mais il suffit d'employer le produit brut tel qu'on l'obtient après chauffage d'une solution d'acide citrique dans SO₃H₂ concentré.

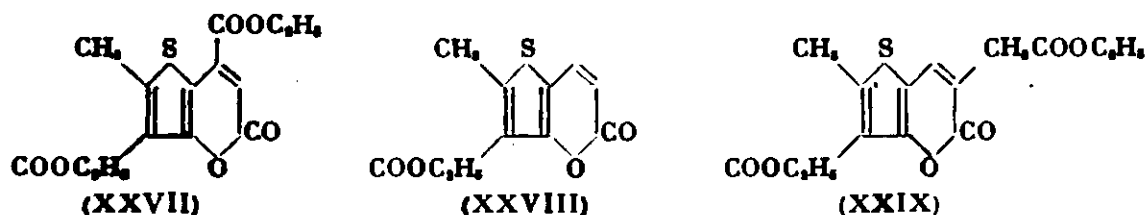


Quant au méthylacétylacétate d'éthyle, nous l'avons fait réagir de deux façons différentes : d'une part, en présence de SO_3H_2 concentré comme les autres esters, d'autre part, en présence d'anhydride phosphorique selon Petchek et Simonis. Dans ce dernier cas, nous pensions obtenir la chromone (XXV); cependant, quel que soit l'agent de condensation, il se forme uniquement la coumarine (XXVI), insoluble dans l'acide chlorhydrique.

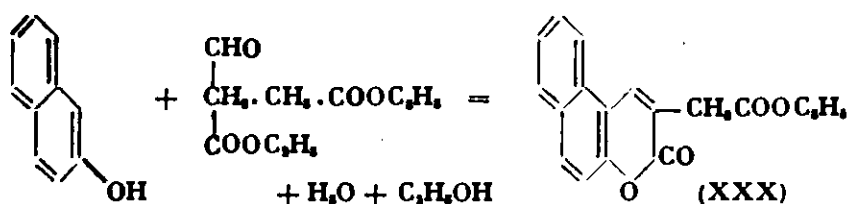


La synthèse des chromones substituées par action du méthyl-acétyl-acétate d'éthyle sur des dérivés phénoliques en présence de P_2O_5 n'est donc pas une réaction très générale, et même dans la série aromatique nous connaissons des cas où ce sont de préférence des coumarines qui se forment dans ces conditions (25).

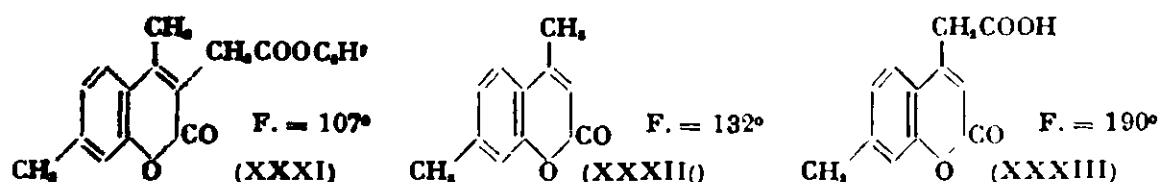
Les essais de condensation avec l'oxalacétate et le formylacétate d'éthyle n'ont pas abouti jusqu'ici à des corps définis; aussi les thio-coumarines de formule XXVII et XXVIII sont encore inconnues.



Nous avons également tenté la synthèse du thio-5-méthyl-6-carboxéthyl-7-conmarine-acétate d'éthyle-3 (XXIX) en partant du formyl-succinate d'éthyle. A notre connaissance ce dernier ester n'avait jamais été utilisé pour de pareilles réactions. Comme homologue inférieur de l'acétyl-succinate d'éthyle, nous avions l'espoir d'avoir trouvé en lui un dérivé permettant d'accéder facilement aux acides coumarine-3-acétiques non substitués en position 4. Malheureusement, cette voie également a abouti à des échecs. Seul avec le β -naphthol, il nous a été possible d'isoler un corps cristallisé, dont l'analyse malheureusement ne correspond pas tout à fait à la constitution (XXX) prévue.



Si nous comparons maintenant certaines propriétés physiques, par exemple, les points de fusion d'une série de thio-coumarines à ceux d'une série de coumarines nous constatons qu'il existe entre les deux séries un certain parallélisme quand on modifie la nature des substituants du noyau pyrone. Ainsi, en passant des coumarines XXXI à XXXIII, le point de fusion croît d'un corps à l'autre et il en est de même quand on envisage successivement les thio-coumarines XXII, XXI et XXIV, qui fondent également de plus en plus haut.

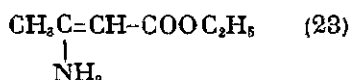


A la suite de ces recherches, il serait certainement du plus haut intérêt théorique de comparer aux dérivés thiocoumariniques que nous avons obtenus, les isostères aromatiques correspondants. Nous nous proposons d'entreprendre de telles recherches dès que les circonstances le permettront.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Les matières premières servant à synthétiser l'oxy-méthylthiophène-carbonate d'éthyle de Benary et Baravian (21) ont été déjà décrites dans la littérature. Cependant, les modes opératoires ayant pu être simplifiés dans certains cas, nous avons jugé utile de mentionner les techniques, telles que nous les appliquons :

β-amino-crotonate d'éthyle :



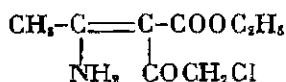
Un mélange de 100 g d'acétylacétate d'éthyle et de 250 g d'éther anhydre est traité par un courant d'ammoniaque gazeux entre 0° et 5° jusqu'à ce que le précipité qui se forme n'augmente plus de volume. Abandonner la masse épaisse obtenue pendant 24 heures à la température du laboratoire. Le précipité s'est alors redissout en totalité; sécher la solution avec du sulfate de sodium anhydre, chasser l'éther et rectifier.

$E_{1\%}^{1\text{cm}} = 100^\circ$ à 107°

Rendement : 70 g.

(Ce rendement peut être augmenté si avant de sécher la solution, on la resature avec NH_3 gazeux.)

α-chloracétyl-β-amino-crotonate d'éthyle (23) :



Dissoudre 108 g d'ester β-amino-crotonique dans 300 g d'éther anhydre; ajouter 69 g de pyridine sèche et refroidir la solution à 0° dans un mélange réfrigérant; ajouter goutte à goutte en agitant continuellement et en maintenant la température à 0°, une solution de 90 g de chlorure de chloracétyle CH_2ClCOCl dans 60 g d'éther sec. Après une heure environ, essorer le produit formé, le laver à l'éther et le triturer dans un mortier en présence d'un excès d'eau distillée glacée qui dissout le chlorhydrate de pyridine. Essorer à nouveau et recristalliser le corps brut obtenu, après dessiccation sous vide, dans de l'alcool à 95°. F. 128° .

A remarquer que la substance ainsi obtenue irrite fortement la peau et les muqueuses; il faut donc éviter autant que possible de la toucher.

Méthyl-2-hydroxy-4, thiophène-carbonate d'éthyle-3 (24) (XVIII). — Triturer dans un mortier 40 g de l'ester précédent en présence de 124 g d'alcool absolu. Ajouter d'un seul coup à la suspension obtenue, une solution limpide de HSNa préparée extemporanément en saturant par un courant d'hydrogène sulfuré une solution de 34 g de HONa dans 150 g d'eau distillée (il faut environ 32 g de H_2S gazeux). Introduire le mélange dans un ballon et agiter mécaniquement pendant 6 heures au moins. Essorer. Laver à l'eau; le produit blanc soyeux obtenu peut être utilisé sans recristallisation après dessiccation sous vide. F. $69^\circ-70^\circ$.

Le filtrat séparé est additionné d'eau distillée en excès, ce qui provoque la précipitation d'une nouvelle quantité de produit pur. Rendement : entre 32 et 35 g.

Diméthyl-4.6-thio-5-coumarine-carbonate d'éthyle (XXI) $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}$. — 11,9 g de l'ester précédent et 6,5 g d'acétylacétate d'éthyle sont mélangés intimement et additionnés goutte à goutte de 15 cm³ d'acide sulfurique concentré, tout en agitant et en refroidissant avec de la glace. Abandonner quatre jours à la température ordinaire et verser le mélange sur de la glace pilée en excès. Une masse caoutchouteuse qui se solidifie à la longue, se sépare; on recristallise dans l'alcool et on obtient des cristaux blancs. F. 114° . Rendement : 5 g.

Analyse	Trouvé S 12,67	Calculé S 12,69
---------	----------------	-----------------

Diméthyl-4.6-thio-5-carboxéthyle-7-coumarine-acétate d'éthyle-3 (XXII) $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}$. — S'obtient par la même technique que le corps précédent, en partant de 5 g d'ester oxy-méthyl-thiophène-carbonique, de 4 g d'acétylsuccinate d'éthyle et de 5 cm³ d'acide sulfurique.

Après deux recristallisations dans l'alcool, le point de fusion reste stationnaire; on a alors des cristaux grisâtres fondant à 107° , solubles dans l'alcool, insolubles dans l'eau.

Analyse	Trouvé S 9,86	Calculé S 9,46
---------	---------------	----------------

Cyclohexényl-3.4-méthyl-6-thio-5-coumarine-carbonate d'éthyle-7 (XXIII) $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}$. — 5 g d'ester méthyl-oxy-thiophène-carbonique et 6,4 g de cyclohexanone-carbonate

d'éthyle sont mélangés et additionnés de 5,6 cm³ d'acide sulfurique pur en agitant et en refroidissant bien. Abandonner pendant 4 jours et traiter comme précédemment.

Après trois recristallisations dans l'alcool, on obtient un produit cristallisé jaune-citron, assez peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau. F. 175°. Rendement : 3,60 g.

Analyse	Calculé S 10,95	Trouvé S 10,57
---------	-----------------	----------------

Acide cyclohexényl-3.4-méthyl-6-thio-5-coumarine-carbonique-7. C₁₁H₁₁O₄S. — 0,8 g de l'ester précédent sont dissous dans 10 cm³ d'alcool absolu et additionnés de 10 cm³ de HONa à 100/0; la solution obtenue est chauffée au reflux à l'ébullition, au bain d'air pendant une heure. Chasser l'alcool sous vide; reprendre le résidu par 10 cm³ d'eau distillée, extraire l'insaponifiable à l'éther, filtrer, débarrasser par le vide le filtrat de l'éther qui s'y trouve dissous et acidifier la solution limpide par ClH dilué. Le précipité obtenu est recristallisé dans l'alcool.

Cristaux jaune-brun, très peu solubles dans l'eau et dans l'alcool. F. 297° (avec décomposition).

Analyse	Trouvé S 11,95	Calculé S 12,12
---------	----------------	-----------------

Acide méthyl-6-carboxéthyle-7-thio-5-coumarine-acétique-4. (XXIV) C₁₁H₁₁O₄S. — On introduit dans un ballon 5 g d'acide citrique pur finement pulvérisé et 4 cm³ d'acide sulfurique concentré. On surmonte le ballon d'un long tube et on chauffe doucement jusqu'à cessation de dégagement de l'oxyde de carbone qu'on peut mettre en évidence en l'allumant à l'extrémité du tube. On laisse refroidir et on ajoute 3,8 g d'ester (XVIII). Après 24 heures à la température ordinaire, on verse le liquide homogène sur de la glace en excès. Le corps formé se solidifie peu à peu. Recristallisé dans l'alcool, il se présente sous forme de cristaux grisâtres. F. 155°. Rendement : 1 g.

Diméthyl-4.7-coumarine-acétate d'éthyle-3 (XXXI) C₁₁H₁₁O₄. — Se prépare exactement comme la thiocoumarine XXI, en utilisant comme matières premières le métacrésol, l'acétyl-succinate d'éthyle et l'acide sulfurique concentré. Après recristallisation dans l'alcool, elle se présente sous forme de cristaux blancs, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool. F. 107°.

Analyse	Trouvé C 68,95	H 6,02	Calculé C 69,23	H 6,15
---------	----------------	--------	-----------------	--------

Acide diméthyl-4.7-coumarine-acétique-3. C₁₁O₄H₁₁. — 0,25 g de l'ester précédent sont saponifiés par 0,06 g de HOK dans 0,20 g d'eau distillée, en présence de quelques centimètres cubes d'alcool. Après 5 minutes d'ébullition, chasser l'alcool et précipiter l'acide formé par acidification à l'acide chlorhydrique.

Après recristallisation dans l'alcool, ce dernier se présente sous forme de cristaux blancs, fondant à 203°.

Analyse	Trouvé C 67,65	H 5,3	Calculé C 67,24	H 5,17
---------	----------------	-------	-----------------	--------

Triméthyl-3.4.6-thio-5-coumarine-carbonate d'éthyle-7 (XXV). C₁₁H₁₁O₄S. — Se prépare comme XXI en partant du méthylacétyl-acétate d'éthyle et de l'ester XVIII en présence de SO₂H₂. Cristaux blancs F. 80°.

Analyse	Calculé S 12,03	Trouvé S 11,87
---------	-----------------	----------------

(1) STEINKOPP et OHSB, *Liebigs Ann. Chem.*, 1924, 487, 14. — (2) STEINKOPP et WOLFRAM, *Liebigs Ann. Chem.*, 1924, 487, 22. — (3) HARTMANN et WIBERT, *Helv. Chim. Acta*, 1919, 2, 60. — (4) BLICKE et ZIENTY, *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, 63, 2945, 46. — (5) DANN, *Berichte*, 1943, 76, 419-430. — (6) ERLNMEYER, SCHMID et KLEIBER, *Helv. Chim. Acta* 1942, 25, 375-376. — (7) HERSHBERG et FIESER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, 63, 2561-2564. — (8) RUSSEL J. FOSBINDER et C. A. WALTER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, 61, 2032-2033. — (9) Voir STEINKOPP, *Die Chemie des Thiophens*, Dresde et Leipzig, 1941. — (10) PECHMANN et DUISBERG, *Berichte*, 1883, 16, 2127. — (11) CLAYTON, *J. Chem. Soc.*, 1908, 93, 2018. — (12) PECHMANN et V. KRAFF, *Berichte*, 1901, 34, 422. — (13) DEY, *J. of Chem. Soc.*, 1915, 167, 1606 à 1651. — (14) SUBDIR KUMAR BANERJEE, *J. Indian. Chem. Soc.*, 1931, 8, 777. — (15) AHMAD et DESAI, *Zentralblatt*, 1937, 11, 229 et *Proc. Indian. Acad. Sci. sect. A.*, 1937, p. 277-284. — (16) CHAKRAVARTI, *J. Ind. Chem. Soc.*, 1935, 12, 537. — (17) H. APPEL, *Soc. London*, 1935, p. 1031 et *Zentralblatt*, 1935, 11, 2950. — (18) SETHNA, N. M. SHAH et R. C. SHAH, *Current Sci.*, 1937, 6, 93-94 et *Zentralblatt*, 1938, 1, 892. — (19) PETCHEK et SIMONIS, *Berichte*, 1913, 46, 2014. — (20) MENTZER et M^{lle} BILLET, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, sous presse. — (21) BENARY et BARAVIAN, *Berichte*, 1915, 48, 593. — (22) CHAKRAVARTI et GOSH, *J. Indian. Chem. Soc.*, 1935, 12, 622-626. — (23) BENARY, *Berichte*, 1909, 42, 3916. — (24) BENARY et SILBERSTROM, *Berichte*, 1919, 52, 1605. — (25) CAUTER, CURD et C. ROBERTSON, *C.* 1931, 11, 853.

(Laboratoire de Recherches
des Établissements Roussel.)

LES SURSTRUCTURES ET LES TRANSFORMATIONS ORDRE $\rightleftharpoons$ DÉSORDRE

DANS LES ALLIAGES MÉTALLIQUES

Exposé d'actualité fait devant la Société Chimique de France, le 8 Janvier 1948,

par M. André BOULLÉ

Chef de Travaux à l'École Nationale Supérieure des Mines.

§ 1. — L'ensemble des alliages que peuvent former deux métaux purs A et B est représenté commodément par le diagramme de phases, tel celui représenté ci-dessous et relatif au système connu : cuivre-zinc.

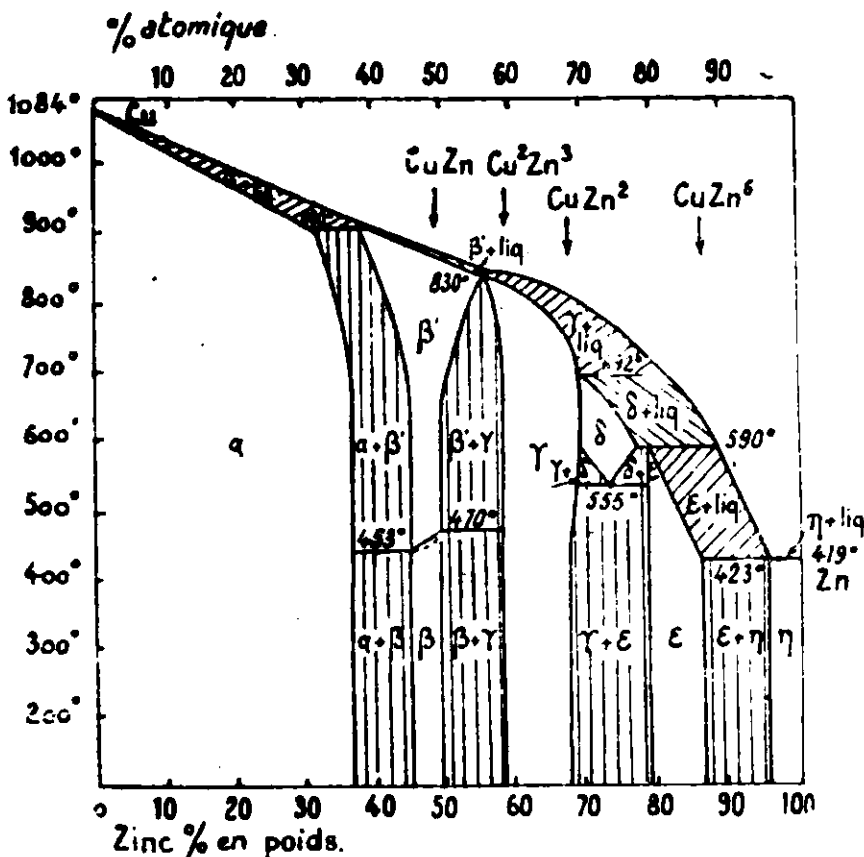


Fig. 1. — Diagramme de phases CuZn.

A une même température, la série continue des alliages que l'on rencontre lorsque l'on va d'un métal pur à l'autre métal pur (fig. 1) comprend des solutions solides α β γ ... de concentrations variables et dans les lacunes de miscibilité, des mélanges de deux solutions solides de concentrations fixes : $\alpha + \beta$, $\beta + \gamma$... On distingue comme constituants des alliages :

- 1° Les solutions solides extrêmes ou primaires telles que α et η dont les concentrations 0 pour α et 100 pour η s'identifient avec les métaux purs;
- 2° Les solutions solides intermédiaires ou secondaires telles que β , γ ...

Du point de vue structural, ces deux types de solutions solides se différencient par le fait que le réseau cristallin du métal dissolvant est conservé dans une solution solide primaire; la phase α est cubique à faces centrées comme le cuivre alors qu'une solution solide secondaire a un réseau différent de celui des métaux composants : ainsi la solution secondaire β qui apparaît lorsque la solution primaire α est saturée possède une structure cubique centrée différente de celle du zinc

qui est hexagonale compacte et de celle du cuivre qui est cubique à faces centrées.

Comment se répartissent les atomes d'un élément métallique que l'on dissout dans un métal pur pour obtenir une solution solide? Deux éventualités se présentent :

— ou bien les atomes du métal dissous se logent dans les vides existant entre les atomes du métal dissolvant, ces atomes demeurent alors en place aux nœuds du réseau, c'est le cas des solutions solides d'insertion dont l'exemple le plus connu est l'austénite,

— ou bien les atomes du métal dissous prennent la place occupée par les atomes du métal dissolvant aux nœuds du réseau; c'est le cas général des solutions solides de substitution et si l'on effectue la dissolution sans précautions spéciales, la substitution a lieu au hasard, les atomes du métal dissous sont dispersés statistiquement aux nœuds du réseau du métal dissolvant.

§ II. — Mise en évidence des surstructures.

Mais cette distribution désordonnée des atomes du métal dissous peut être changée par des recuits et des refroidissements convenables en une distribution ordonnée dans laquelle les atomes d'une même sorte tendent à se concentrer dans un groupe particulier de positions atomiques, l'alliage présente alors ce que l'on appelle une surstructure qui apparaît au-dessous d'une température déterminée dite température critique, analogue au point de Curie des corps ferromagnétiques et si les traitements thermiques sont effectués avec des vitesses convenables, le phénomène est réversible.

Le premier exemple d'une telle répartition ordonnée est celui des alliages or-cuivre signalé par Bain en 1923; ainsi pour la composition Cu_3Au correspondant à une structure cubique à faces centrées et pour un recuit à $t < 400^\circ$, les atomes d'or occupent les sommets des cubes tandis que les atomes de cuivre occupent le centre des faces (fig. 2). Il est possible d'établir cette localisation des deux espèces d'atomes dans des positions déterminées d'après l'examen des spectres X de poudres des alliages étudiés.

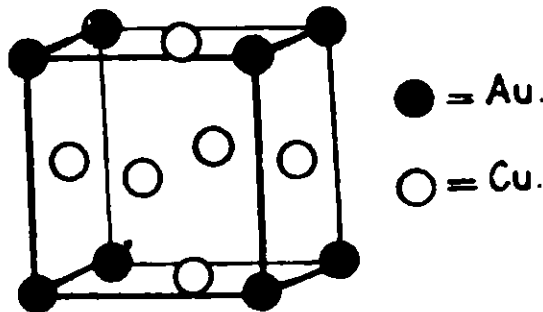


Fig. 2. — Structure Cu_3Au .

Le dépouillement de ces spectres permet, à partir de la formule fondamentale de Bragg $\lambda = 2 d \sin. \theta$, de dresser le tableau des équidistances absolues d des diverses familles de plans réticulaires; dans certains cas simples comme ceux de nombreux alliages il est possible, à partir des valeurs de d , de déterminer le système cristallin de la poudre étudiée.

Comment se présente le spectre de poudres d'un alliage possédant une surstructure? Un tel spectre est caractérisé par l'apparition de raies supplémentaires produites par de nouvelles réflexions qui étaient supprimées par interférence dans l'alliage à l'état désordonné. Voici, par exemple, une série de diagrammes obtenus par Jones et Sykes en 1939 (fig. 3) et correspondant aux diverses étapes du traitement thermique qui transforme la structure cubique à faces centrées désordonnée de Cu_3Au en une structure ordonnée; à mesure que l'ordre s'établit, les raies de surstructure apparaissent très floues d'abord, puis de plus en plus nettes.

Envisageons le cas simple d'un alliage AB équiatomique parfaitement ordonné, c'est-à-dire que tous les atomes A sont régulièrement placés aux positions α et tous les atomes B aux positions β (fig. 4). Supposons qu'un faisceau de rayons X monochromatiques tombe sur le cristal de telle manière que la différence de marche entre deux rayons réfléchis par deux plans α consécutifs soit égale à une longueur d'onde λ et que la différence de marche entre deux rayons réfléchis par deux plans α et β consécutifs soit égale à $\frac{\lambda}{2}$. Si pour les rayons X utilisés, les facteurs de réflexion

des deux sortes d'atomes diffèrent notablement, il n'y aura pas interférence entre les faisceaux réfléchis par les plans α et β en opposition de phase et une raie appa-

raîtra sur le diagramme. Ce sera une « ligne de surstructure » et de la position de ces lignes par rapport aux raies normales on peut déduire la structure du super-réseau.

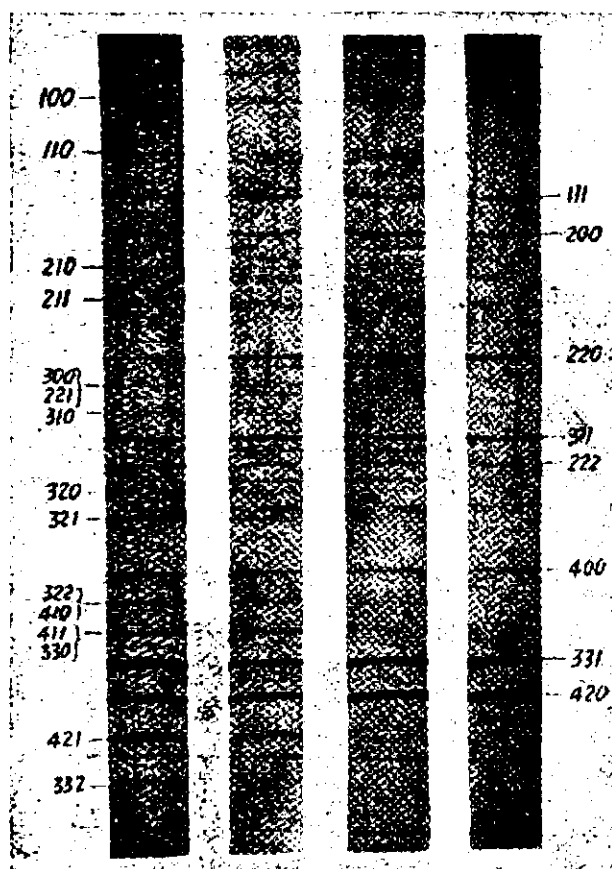


Fig. 3. — Diagrammes X d'alliage Cu_3Au .

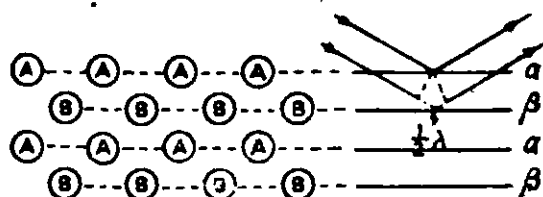


Fig. 4. — Schéma de formation des lignes de surstructure.

L'apparition des raies de surstructure exige, nous l'avons dit, des pouvoirs réflecteurs convenables des deux sortes d'atomes; un choix judicieux de la longueur d'onde permet la mise en évidence de surstructures même lorsque les pouvoirs réflecteurs sont assez voisins; ainsi, en utilisant la radiation $K\alpha$ du zinc, Jones et Sykes ont montré, pour la première fois en 1937, la structure ordonnée des laïtons β ; le réseau est cubique centré avec un atome de zinc au centre du cube élémentaire dont les sommets sont occupés par des atomes de cuivre ou inversement. En 1939, Leech et Sykes, en utilisant la radiation $K\alpha$ du cobalt, ont confirmé la surstructure Ni_3Fe que l'on prévoyait pour d'autres raisons.

Une surstructure apparaît donc comme le résultat d'une migration d'atomes à l'intérieur du réseau dans des conditions déterminées. Le système Fe-Al étudié par Bradley et Jay, en 1932, fournit un exemple très net de ces migrations. Le métal dissolvant est le fer α dont la structure est cubique centrée; pour mieux comprendre la répartition des atomes d'aluminium dans un tel réseau, envisageons une maille élémentaire constituée par huit cubes centrés du réseau du fer (fig. 5); on y distingue quatre sortes de positions atomiques représentées par les lettres a b c d mais, en réalité, ces positions sont équivalentes: les atomes a et c sont aux sommets des cubes élémentaires aux centres desquels se trouvent les atomes b et d et inversement. Les courbes ci-dessous donnent, en fonction de la composition de

l'alliage, le pourcentage d'atomes d'aluminium existant dans chaque position *a b c d* (fig. 6); quatre concentrations remarquables 18,5-25-37,5- 50 0/0, exprimées en 0/0 d'atomes d'aluminium, sont mises en évidence, elles correspondent aux observations suivantes :

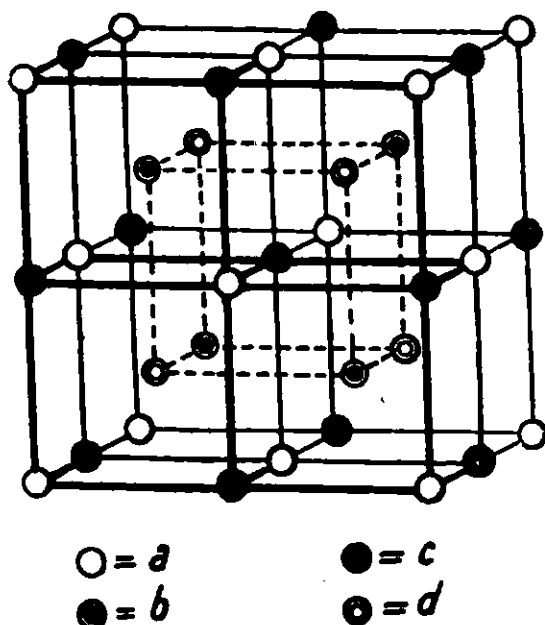


Fig. 5. — Structure Fe_3Al .

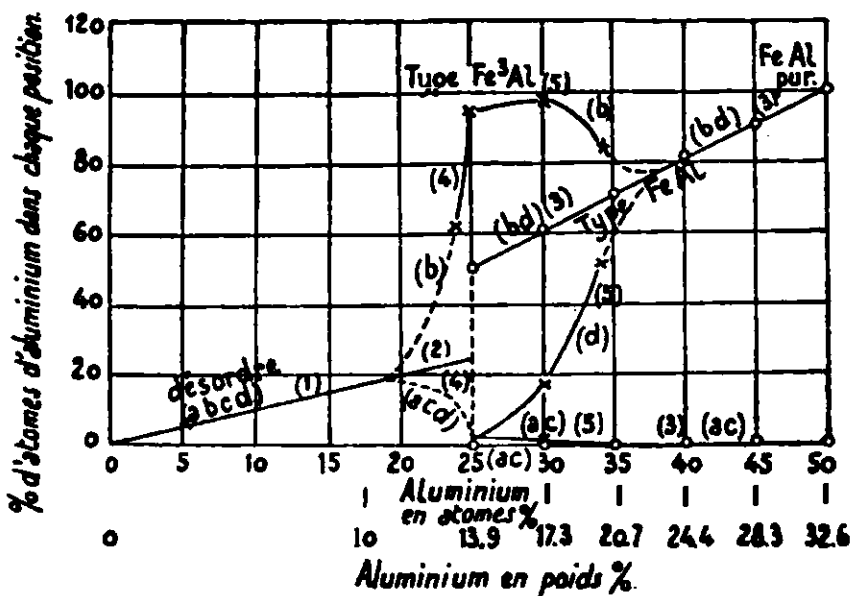


Fig. 6. — Courbes de répartition des atomes Fe et Al dans les alliages Fe-Al

1° De 0 à 18,5 0/0, que l'alliage soit trempé ou refroidi lentement, la répartition est toujours désordonnée, les deux sortes d'atomes sont distribuées au hasard, il y a autant d'atomes d'aluminium dans chacune des positions (*a*) (*b*) (*c*) (*d*), si bien que les courbes correspondantes coïncident;

2° De 18,5 à 25 0/0, la répartition demeure désordonnée pour les alliages trempés mais pour les alliages refroidis lentement, les atomes d'aluminium occupent de préférence les positions (*b*); cette ségrégation des atomes d'aluminium en position (*b*) se poursuit jusqu'à être totale pour la concentration 25 0/0, c'est-à-dire pour la composition Fe_3Al . La courbe correspondant à la position (*b*) se relève donc à partir de la concentration 18,5 0/0 et atteint sensiblement la valeur 100 pour la concentration 25 0/0, simultanément les courbes correspondant aux positions (*a*) (*c*) (*d*) s'infléchissent en restant confondues et se rapprochent de la valeur 0;

3° De 25 à 37,5 0/0, pour les alliages trempés, les atomes d'Al occupent de préférence et également les positions (*b*) et (*d*) et ceci se poursuit jusqu'à la concen-

tration 50 0/0; les courbes correspondant aux positions (a) et (c) restent pratiquement confondues avec l'axe des abscisses.

Pour les alliages refroidis lentement, les atomes d'aluminium occupent au début de préférence les positions (d), puis la répartition entre les positions (b) et (d) s'équilibre si bien que certains atomes semblent quitter la position (b) pour aller en position (d); pour la teneur 37,5 0/0, les courbes correspondant aux positions (b) et (d) se rejoignent avec celles tracées pour les alliages trempés;

4° De 37,5 à 50 0/0, aussi bien pour les alliages trempés que pour les alliages refroidis lentement, les atomes d'aluminium continuent d'occuper également les positions (b) et (d) jusqu'à ce que l'on atteigne la composition équiatomique Fe Al pour laquelle on retrouve la structure cubique centrée du fer α , les atomes de Fe se plaçant en (a) et (c) et les atomes d'aluminium en (b) et (d) aux centres des cubes (fig. 5).

D'autres exemples que celui du système Fe-Al pourraient être cités : le cas est fréquent où, par des traitements thermiques appropriés, il y a formation d'un super-réseau, mais jusqu'à présent, ils correspondent toujours aux compositions AB ou AB₂ (A,B); ainsi qu'on peut le constater d'après la liste suivante :

Au Cu, Au Cu₂ - Au Pt - Au Mn - Au₂Mn - Ni₂Mn - Fe Ni, Fe Ni₂ - Fe Si Fe₂Si - Fe Al, Fe₂Al - Fe V - Fe Cr - Fe Pd - Cu Pd - Cu₂Pd - Cu Pt - Cu Zn - Cd, Mg, Cd Mg, Cd Mg₂.

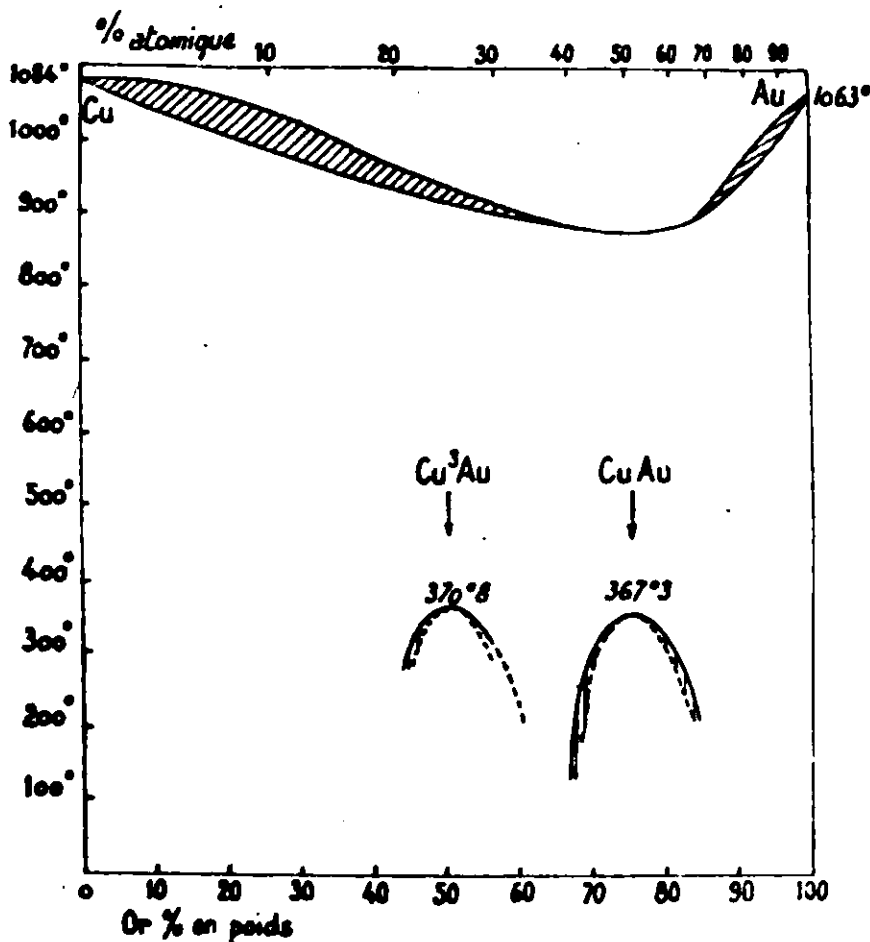


Fig. 6 bis. — Diagramme de phases CuAu

Les alliages les plus étudiés à ce point de vue sont ceux d'or et de cuivre qui forment une série continue de cristaux mixtes (fig. 6 bis); nous avons vu déjà la structure ordonnée Cu₃Au obtenue par recuit à 400° (fig. 2). Voici maintenant la structure cubique à faces centrées observée pour la composition Cu Au (fig. 7); d'après Johansson et Linde, il existe une autre phase de composition Cu Au qui se déduit de la précédente; on la désigne par Cu Au II pour la distinguer de Cu Au I; la maille élémentaire de Cu Au II est constituée par l'alignement de 10 cubes élémentaires de Cu Au I, autrement dit, deux des arêtes du réseau Cu Au I sont conservées mais la 3^e est dix fois plus grande, l'ensemble est orthorhombique (fig. 8).

Le cas est fréquent où l'apparition de l'ordre entraîne l'existence d'une maille élémentaire formée par la répétition périodique du motif primitif à une beaucoup plus grande échelle. En même temps, il y a une modification dans la variation

du paramètre cristallin; cette variation est en général linéaire pour les phases α comme l'indique la loi de Vegard; dans le cas du système Fe-Al, le paramètre croît linéairement de 2,86 Å à 2,90 Å lorsque la concentration de l'aluminium passe de 0 à 18,5 0/0 et ceci quel que soit le traitement thermique; au delà de la concentration 18,5 0/0 et pour les alliages trempés, la courbe change de direction et s'abaisse brusquement lorsqu'on atteint la composition Fe₃Al correspondant à la surstructure décrite précédemment (fig. 9). Il se manifeste aussi lors de la formation d'un super-réseau une légère distorsion; ainsi pour les structures ordonnées Cu₃Au, Cu₃Pd, il y a une déformation suivant l'un des axes du cube, si bien que la structure devient tétragonale avec un rapport d'axe $c/a = 0,986$ (au lieu de 1).

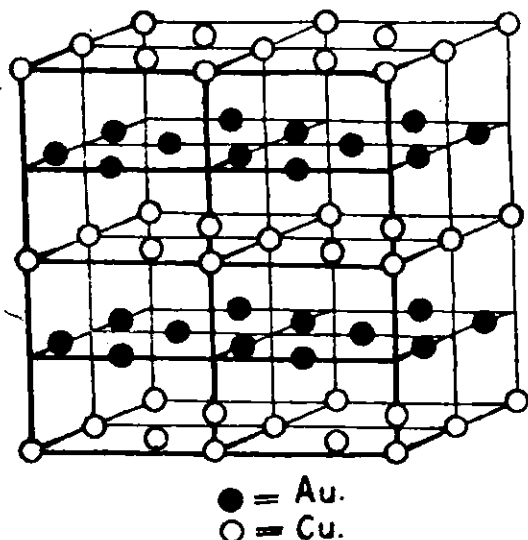


Fig. 7. — Structure CuAu I.

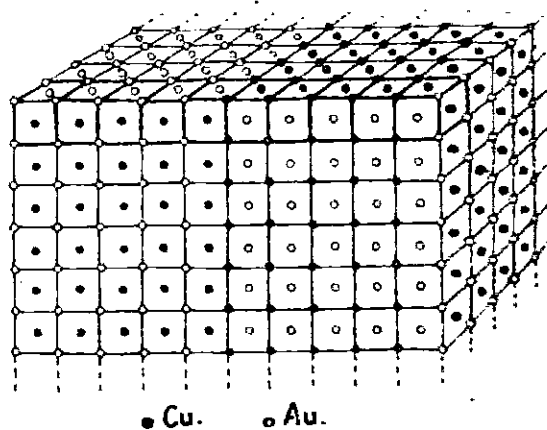


Fig. 8. — Structure CuAu II.

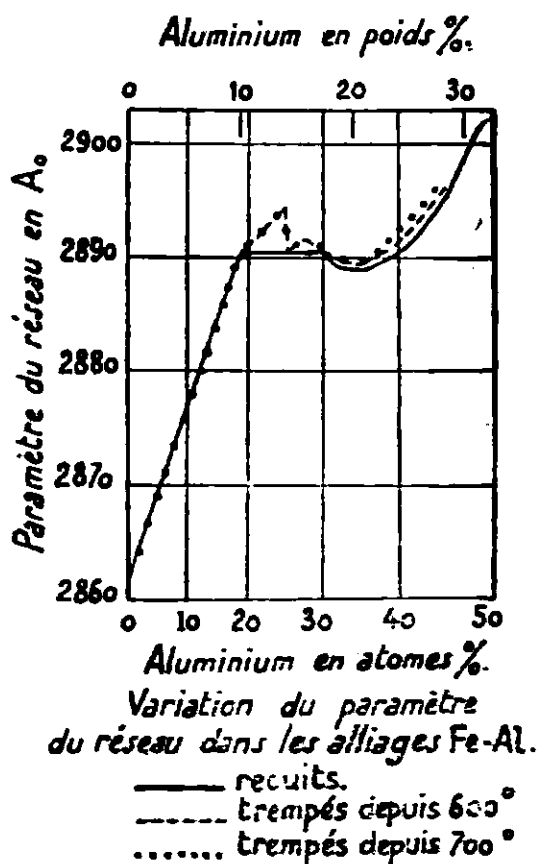


Fig. 9.

Variation du paramètre cristallin Fe-Al.

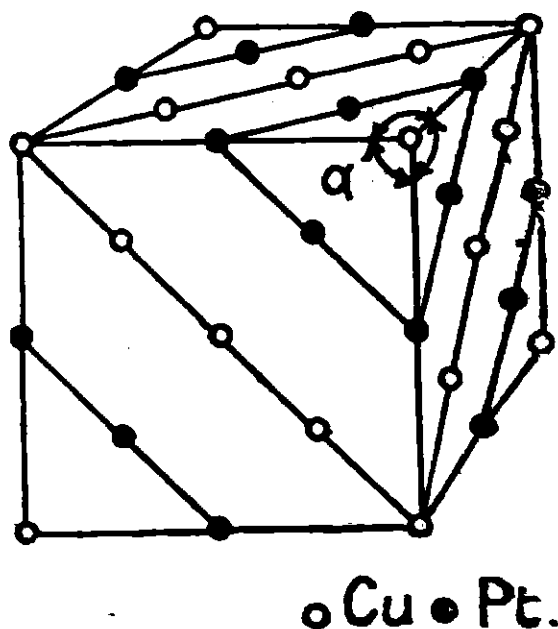


Fig. 10.

Structure CuPt.

Parfois la symétrie est complètement changée; dans l'alliage équiatomique Cu Pt, par exemple, un traitement thermique approprié provoque une ségrégation des atomes sur les plans perpendiculaires aux diagonales du cube (fig. 10); ces plans,

qui sont les plans de grande densité du réseau, sont alternativement occupés par les atomes de Cu et de Pt. En même temps, il y a une distorsion du réseau de telle sorte que la diagonale perpendiculaire aux plans précédents est plus courte que les autres, si bien que la cellule élémentaire qu'il faut envisager est un rhomboédre centré à 32 atomes.

La formation d'un super-réseau dans un alliage ne comporte pas seulement un intérêt cristallographique, car en même temps que la répartition des atomes devient ordonnée, les propriétés des solutions solides sont profondément modifiées; l'étude de ces modifications a fait l'objet depuis une quinzaine d'années de nombreuses publications presque uniquement d'origine anglaise et allemande. C'est par l'existence des surstructures dont la notion est récente que l'on a pu expliquer certaines anomalies présentées par des alliages; inversement en mesurant les variations de constantes physiques comme la conductibilité électrique, on peut suivre l'établissement progressif d'une répartition ordonnée, c'est-à-dire les variations du degré d'ordre sous l'influence de divers facteurs: température, travail à froid, hautes pressions, etc..

Nous allons rapidement donner quelques exemples des changements dans les propriétés physiques des alliages résultant d'une répartition ordonnée.

§ III. — Etude expérimentale des surstructures.

Conductibilité électrique. — La formation d'un super-réseau se traduit par une diminution très nette de la résistance électrique qui prend des valeurs du même ordre que celle des métaux purs.

Voici les courbes obtenues pour des alliages or-cuivre.

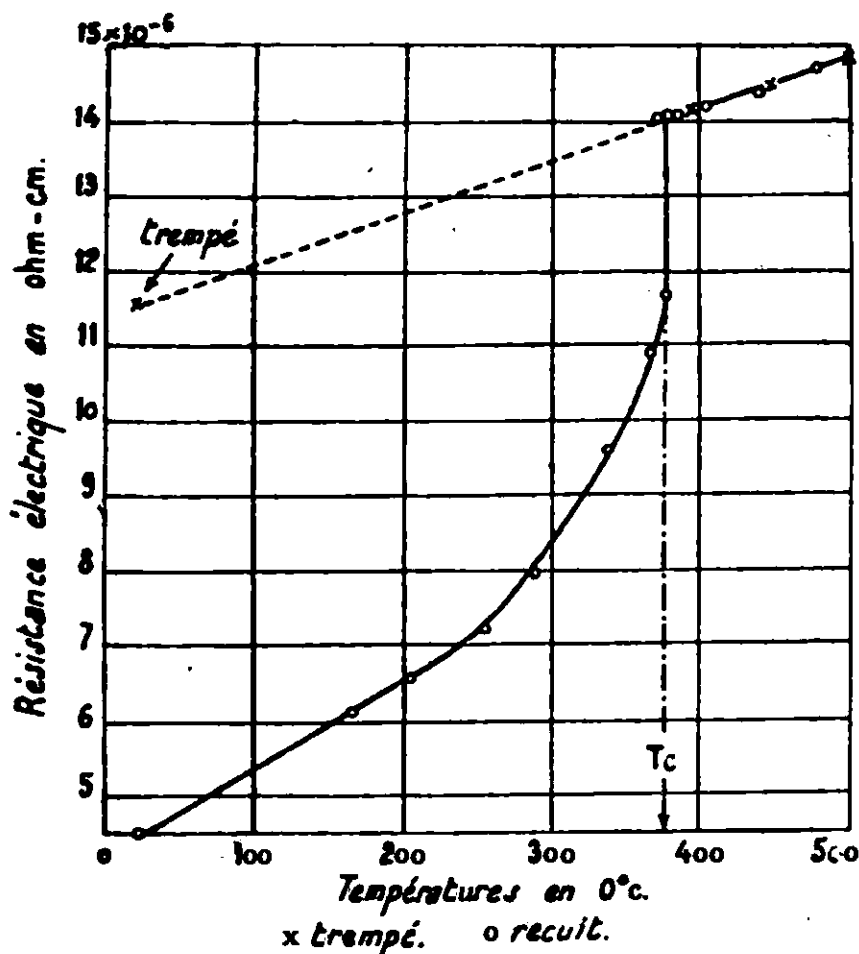


Fig. 11. — Courbe conductibilité électrique-température d'un alliage Cu,Au.

Pour un même alliage Cu,Au, en fonction de la température, on voit l'influence du recuit sur la conductibilité dont la valeur augmente avec la température et rattrape celle correspondant aux alliages trempés lorsqu'on atteint une certaine température dite température critique pour laquelle l'ordre a disparu (fig. 11).

Pour l'ensemble des alliages or-cuivre, les uns trempés à 650°, les autres recuits

à 200° après trempe, on peut tracer les courbes ci-dessous sur lesquelles on observe les valeurs très faibles de la conductibilité pour les compositions Cu₂Au et Cu₃Au (fig. 12).

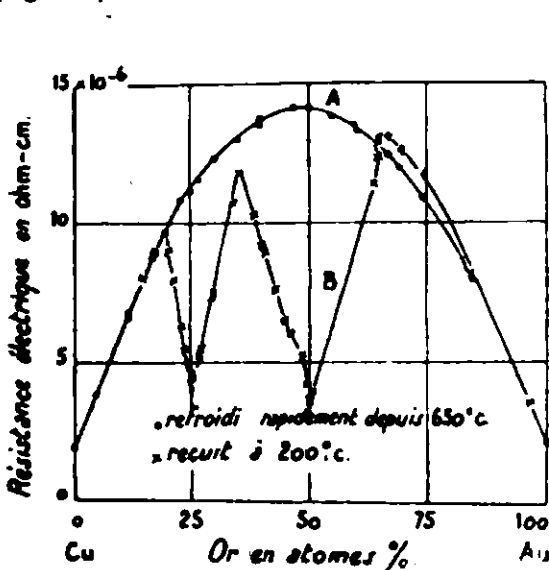


Fig. 12. — Courbe conductibilité électrique-composition pour les alliages Cu-Au.

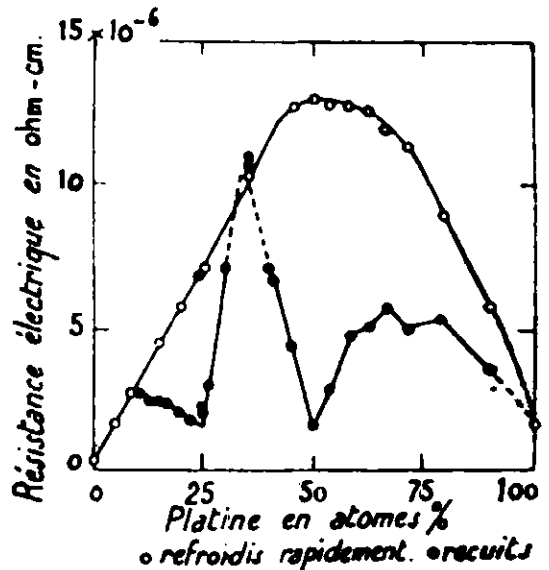


Fig. 13. — Courbe conductibilité électrique-composition pour les alliages Cu-Pt.

Des courbes analogues ont été établies pour les alliages Cu Pt (fig. 13). Les variations de la conductibilité électrique servent, nous l'avons dit, de mesure au degré d'ordre lorsque l'on modifie ce dernier par un facteur déterminé; outre la température, citons les déformations plastiques, les hautes pressions, etc...

Chaleur spécifique. — Lorsqu'un alliage est susceptible de présenter une surstructure par recuit, la chaleur spécifique subit une variation brusque au voisi-

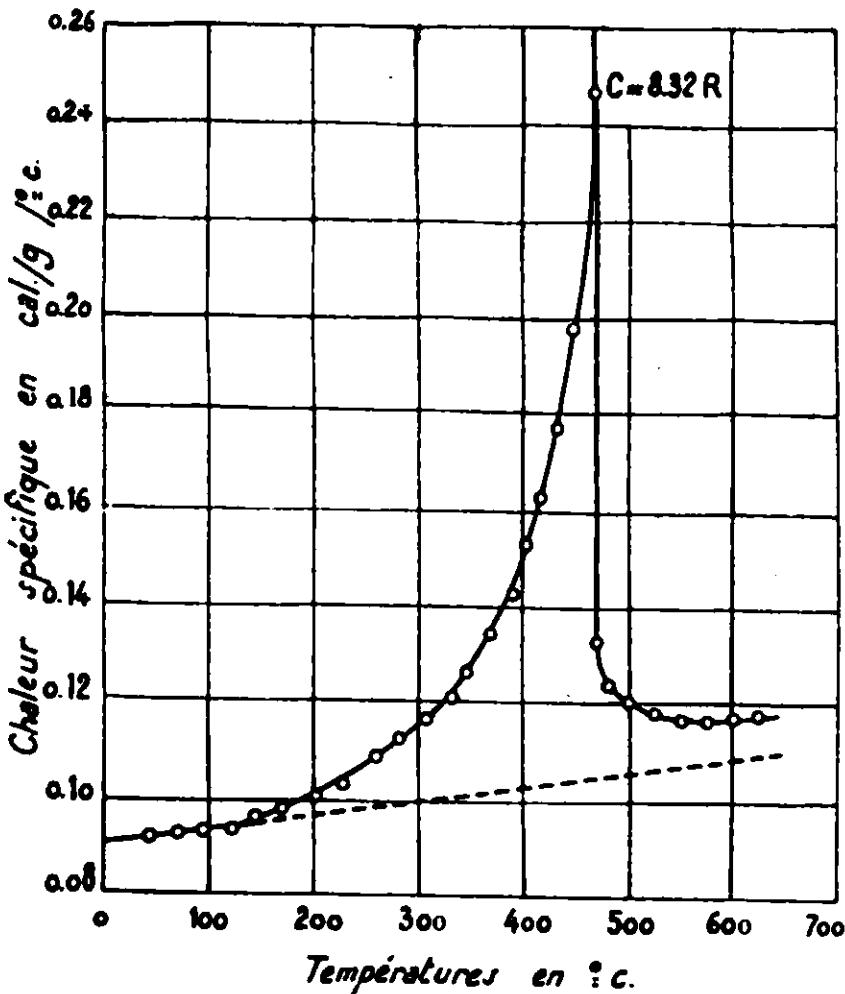


Fig. 14. — Courbe chaleur spécifique-température d'un laiton β.

nage de la température critique. Considérons par exemple les laitons β à 48,9 0/0 de Zn dont nous avons décrit la structure précédemment (fig. 14); au début du chauffage, la chaleur spécifique conserve des valeurs normales correspondant à celles que l'on peut calculer par la loi des mélanges; l'énergie calorifique fournie à l'alliage sert à augmenter l'agitation thermique des atomes aux nœuds du réseau; mais dès 200°, la chaleur spécifique augmente rapidement et finalement présente une véritable discontinuité à 460°, température au-dessus de laquelle on sait que toute répartition ordonnée a disparu presque totalement; la chaleur spécifique reprend ensuite des valeurs à peu près normales.

Entre bien d'autres exemples, il convient de signaler que Leech et Sykes ont publié en 1939 une étude très complète des surstructures dans le système Ni-Fe; parmi les résultats qui laissaient prévoir la surstructure Ni_3Fe , ceux relatifs à la chaleur spécifique étaient particulièrement probants et nous avons vu que les spectres de rayons X avaient, depuis, confirmé l'existence du super-réseau Ni_3Fe .

Propriétés mécaniques. — Les propriétés mécaniques des alliages sont aussi modifiées lorsqu'un certain état d'ordre s'établit. C'est ainsi que pour un alliage équiatomique CuPt trempé puis recuit à 500° la dureté Brinell augmente rapidement avec la durée de recuit et atteint des valeurs doubles de celles de l'alliage trempé (fig. 15).

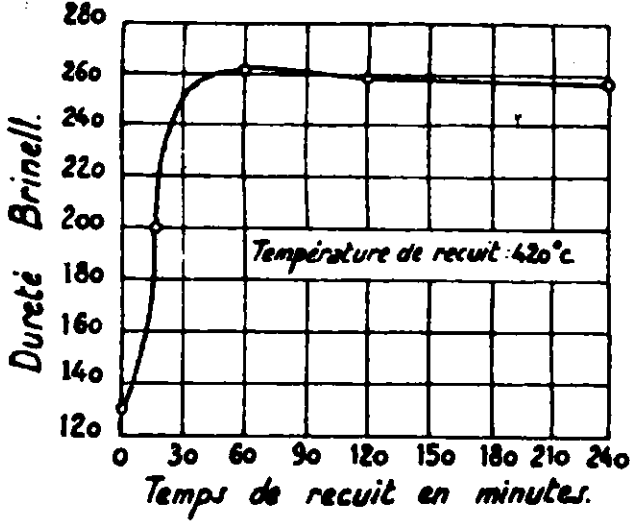


Fig. 15. — Courbe dureté Brinell-temps recuit pour un alliage CuPt.

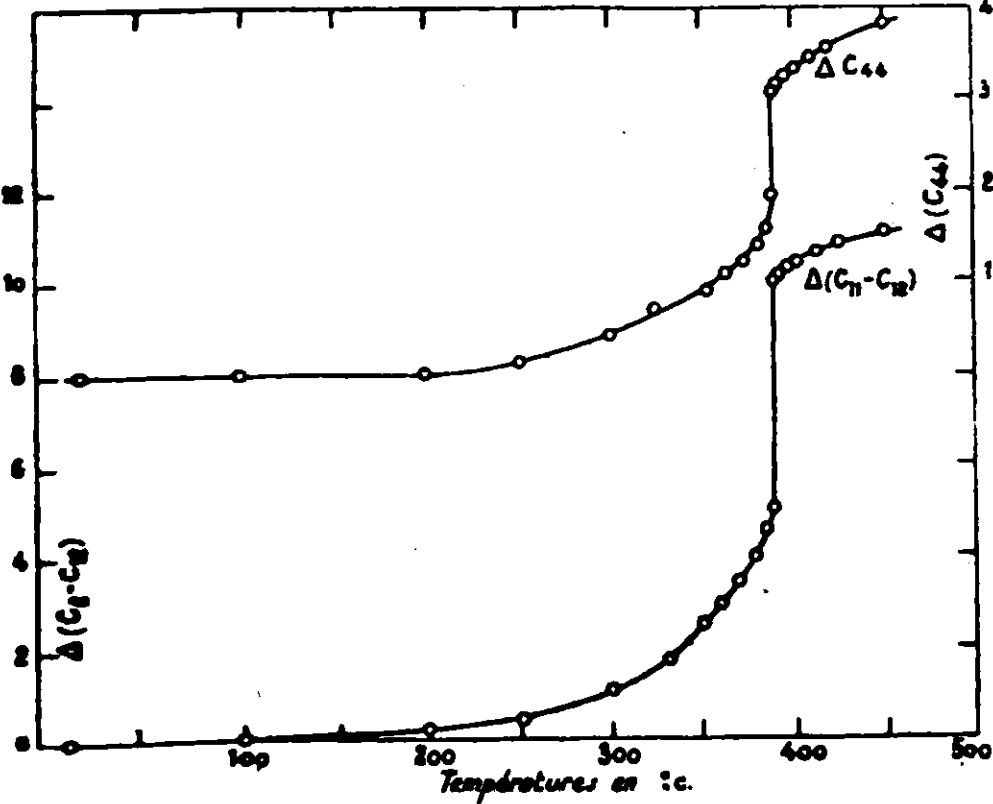


Fig. 15 bis. — Courbe constantes élastiques-température pour un alliage Cu_3Au .

Le module d'Young de l'alliage Cu,Au trempé depuis 800° a la valeur $E = 11,780 \text{ kg/mm}^2$, alors qu'après recuit à 203°, on trouve comme valeur limite $E = 12,730 \text{ kg/mm}^2$. Relativement à ce même alliage Cu,Au, Sydney Siegel a publié, en 1939, un mémoire très détaillé sur la détermination des constantes élastiques. Suivant une méthode très développée à l'heure actuelle, on opère sur des cristaux uniques de dimensions appréciables obtenus par refroidissement lent à partir de la fusion jusqu'à une température convenable où s'opère le grossissement; on atteint ensuite la température ambiante par un refroidissement très lent. En utilisant des oscillateurs piezo-électriques, Siegel a déterminé de 20° à 450° les fréquences de vibration longitudinale et les fréquences de torsion du cristal; à l'aide de relations connues, on déduit des valeurs trouvées pour les fréquences, celles du module d'Young et du module de rigidité; les courbes représentant les variations des constantes élastiques en fonction de la température montrent une discontinuité à la température critique (fig. 15 bis).

Déformation plastique. — Si l'on soumet à une déformation plastique un laminage, par exemple, les alliages présentant des surstructures, on constate que les lignes de surstructure dans les spectres X disparaissent; il en est ainsi pour l'alliage CuAu étudié par Dehlinger et Graf. Les variations de la conductibilité électrique traduisent les modifications produites par le travail à froid. Pour un alliage tel que Ni,Mn ordonné par un recuit de 116 heures à 420°, la conductibilité augmente avec le travail à froid; celui-ci est évalué par la réduction (en 0/0) de la section droite (fig. 16); pour une réduction de la section de 95 0/0, l'alliage recuit a une conductibilité égale à celle de l'alliage trempé depuis 900° et ayant subi la même déformation plastique. Pour ce même alliage Ni,Mn, la saturation magnétique augmente par recuit de 200 à 6.800 gauss mais par travail à froid, elle retrouve progressivement la valeur 200 gauss correspondant à l'alliage trempé (fig. 17).

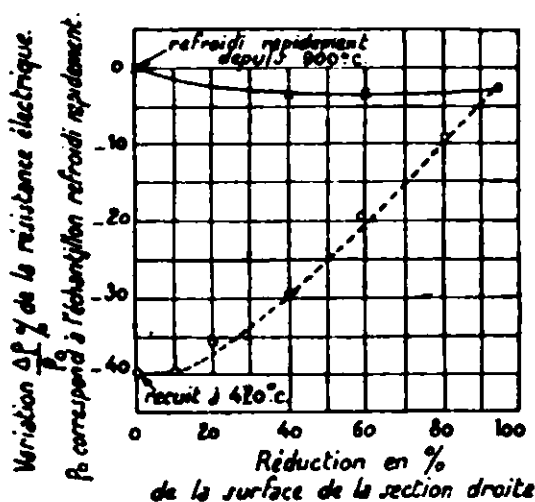


Fig. 16. — Courbe conductibilité électrique-travail à froid pour un alliage Ni,Mn.

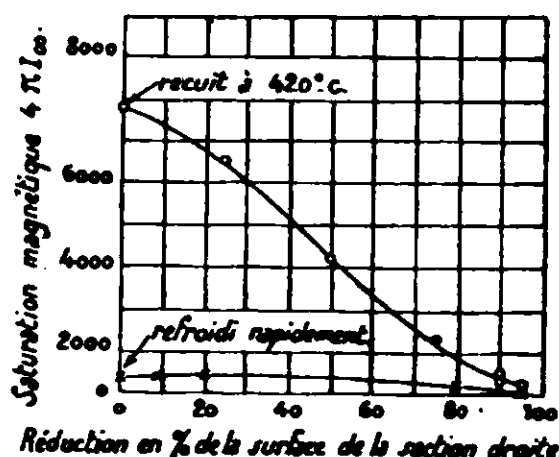


Fig. 17. — Courbe susceptibilité magnétique-travail à froid pour un alliage Ni,Mn.

Des résultats obtenus dans l'étude du système Cu Pt, il semble que seul le travail à froid provoquerait le désordre statistique, une trempe même très rapide conserverait toujours un certain état d'ordre.

Propriétés magnétiques. — D'une manière générale, les propriétés magnétiques des métaux et alliages dépendent étroitement de la répartition géométrique des atomes et celle-ci est fortement influencée par les traitements thermiques. Néanmoins, les mesures montrent que les variations des grandeurs magnétiques en fonction du degré d'ordre sont toujours faibles.

Dans le cas d'alliages non ferromagnétiques tels que Cu Au on constate que la susceptibilité magnétique varie de 18 0/0 environ pour les compositions Cu,Au et Cu Au, il y a augmentation pour Cu,Au et diminution pour Cu Au (fig. 18).

Pour les alliages Cu Pd lorsque l'on dissout dans le cuivre (faiblement diamagnétique) du palladium jusqu'à la teneur 25 0/0 d'atomes, le diamagnétisme augmente d'abord légèrement pour les alliages trempés, puis au delà de la composition Cu,Pd, la susceptibilité croît rapidement pour atteindre les hautes valeurs paramagnétiques du palladium pur (fig. 19). Le recuit provoque deux variations importantes pour les compositions 17 0/0 Pd et 37 0/0 Pd pour lesquelles les spectres X et les mesures de conductibilité révèlent l'existence de surstructures cubique à faces centrées (au voisinage de Cu,Pd) et cubique centrée (au voisinage de Cu Pd).

Parmi les alliages ferromagnétiques deux sont intéressants à considérer : d'abord le système Fe-Ni pour lequel nous avons signalé la surstructure correspondant à

la composition Ni,Fe; sur un alliage de cette teneur, Grabbe a étudié les variations de l'anisotropie magnétique; on sait, en effet, qu'un cristal de fer ou de nickel s'aimante facilement dans la direction (100) parallèle aux faces du cube et plus difficilement dans la direction (111); dans son mémoire paru en 1940, Grabbe

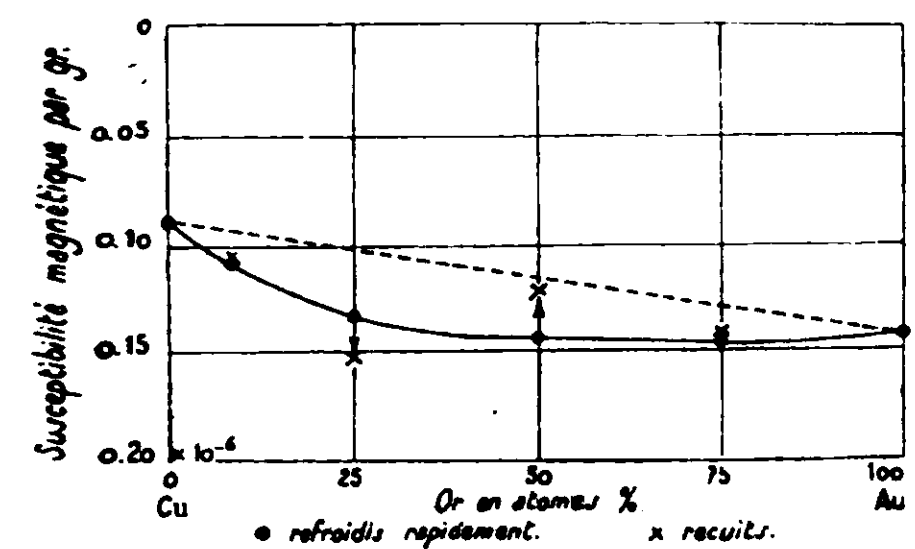


Fig. 18. — Courbe susceptibilité magnétique-composition pour les alliages Cu-Au.

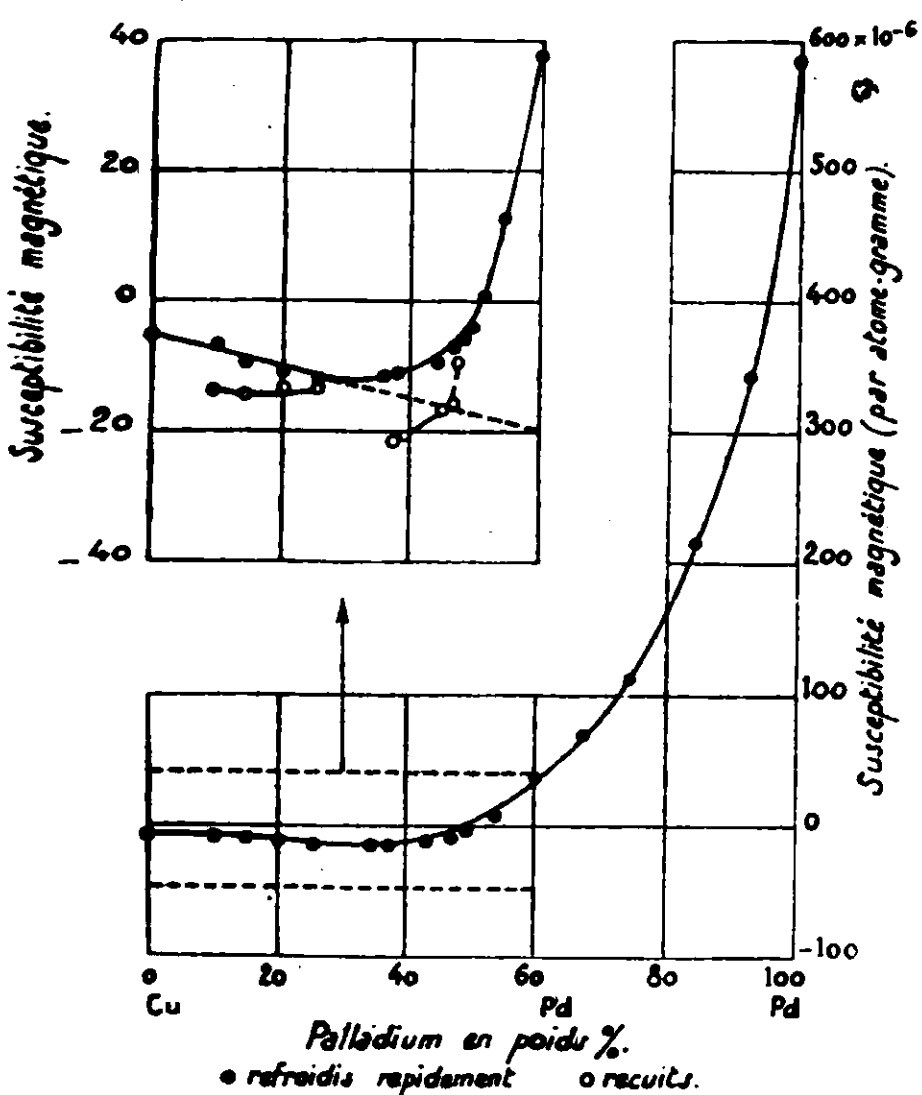


Fig. 19. — Courbe susceptibilité magnétique-composition pour les alliages Cu-Pd.

montre que l'anisotropie est peu sensible dans l'état désordonné où se trouve les alliages trempés mais pour des recuits à $t \leq 490^\circ$ et pour des compositions voisines de Ni, Fe, l'anisotropie se manifeste nettement, les directions de plus facile aimantation étant dans l'ordre (111) (110) (100).

Dans sa thèse parue en 1936, Fallot donne pour les alliages Fe-Si les courbes représentant en fonction de la concentration en Si les variations du point de Curie et du rapport $\frac{\sigma_0}{\sigma_{290}}$ de l'aimantation au 0° et à 290° absolus (fig. 20); on trouve en particulier, une discontinuité pour le rapport $\frac{\sigma_0}{\sigma_{290}}$ 290° et une variation brusque pour les points de Curie lorsque la concentration en Si atteint 25 0/0, composition pour laquelle les spectres de rayons X montrent la surstructure Fe₃Si analogue à Fe₃Al.

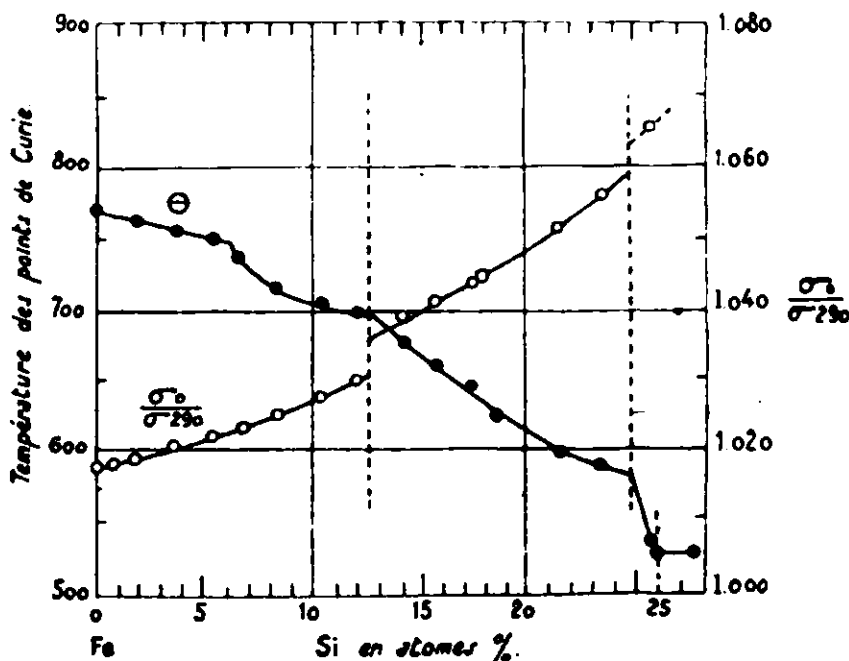


Fig. 20. — Variation en fonction de la composition de certains alliages Fe-Si.
1°) du point de Curie Θ .
2°) de la saturation magnétique.

Les concentrations 6,25 et 12,5 0/0 sont également mises en évidence sur ces courbes sans qu'on puisse donner une explication certaine de la discontinuité du rapport $\frac{\sigma_0}{\sigma_{290}}$ 290° et du changement d'allure de la courbe des points de Curie;

Fallot envisage des surstructures correspondant aux compositions Fe₃Si et Fe₁₁Si mais il est prématuré d'affirmer leur existence.

Ce rapide exposé montre de quelle manière importante sont perturbées les propriétés des alliages lorsqu'un arrangement ordonné se produit dans leur réseau. L'étude expérimentale des surstructures est un bel exemple de coordination de recherches; des méthodes très diverses furent employées concurremment; et, dans certains cas difficiles, il n'était pas inutile d'avoir le recoupement de résultats obtenus par des voies différentes avant d'affirmer l'existence d'un super-réseau. Nous avons vu l'emploi de l'analyse cristalline par les rayons X, la mesure de la chaleur spécifique, la détermination des constantes électriques, mécaniques et magnétiques. D'autres méthodes furent utilisées: les unes anciennes comme la dilatométrie, la métallographie, les autres plus récentes comme la diffraction des électrons, la transmission des neutrons, etc...

§ IV. — Notions théoriques.

Les résultats expérimentaux accumulés depuis une quinzaine d'années sur les transformations ordre-désordre sont complétés depuis 1935 par des études théoriques qui s'efforcent d'interpréter les phénomènes observés; les unes seront basées sur la thermodynamique pure, les autres sur des calculs statistiques longs et pénibles, il ne saurait être question de les exposer ici. Aussi bien jusqu'à maintenant ces études ne peuvent non seulement expliquer complètement les faits observés, mais elles ne constituent pas un guide sûr pour le chercheur. Parmi les facteurs dont

on peut soupçonner l'influence prépondérante dans l'établissement d'un super-réseau, les forces inter-atomiques sont à considérer en premier lieu. C'est en partant d'hypothèses relatives aux forces inter-atomiques que Bragg et Williams, d'une part, Bethe et Peierls, d'autre part, ont élaboré deux théories qui ont reçu des confirmations expérimentales satisfaisantes et dont voici rapidement les principes.

Prenons le cas simple d'un alliage équiatomique parfaitement ordonné, il se trouve alors dans un état d'énergie minimum; si un couple d'atomes A-B échange ses emplacements, l'énergie totale de l'alliage va croître de la quantité V nécessaire à cette permutation; d'après les notions élémentaires de statistique, pour l'alliage pris dans un certain état d'ordre, la probabilité d'échange d'un couple

d'atomes différents est proportionnelle à $e^{-\frac{V}{KT}}$ où K est la C^o de Boltzman et T la température absolue. Si la quantité V était indépendante du degré d'ordre existant dans l'alliage, il y aurait, lorsque la température croît, une augmentation du désordre suivant une loi exponentielle; mais la diminution de l'ordre entraîne nécessairement une diminution des forces inter-atomiques, si bien que lorsque l'on atteint le désordre statistique, l'énergie V nécessaire pour la permutation de 2 atomes différents est nulle $V = 0$. On conçoit donc que cette dépendance de V avec le degré d'ordre provoque la variation rapide de ce degré d'ordre lorsque la température s'élève et explique ainsi l'existence d'une température critique.

Bragg et Williams désignent par S le degré d'ordre, $S = 1$ quand l'ordre est parfait et $S = 0$ quand le désordre statistique règne; ils désignent par V_0 la valeur maximum de V , c'est-à-dire pour $S = 1$, la valeur minimum est nulle $V = 0$ pour $S = 0$ lorsque tout arrangement ordonné est détruit. La relation la plus simple qui satisfasse à ces conditions est $V = V_0 \cdot S$. Bragg et Williams l'ont adopté; ils définissent S comme la fraction des atomes occupant des positions incorrectes dans le réseau.

D'une manière plus précise, considérons un alliage équiatomique AB, appelons α et β les nœuds du réseau de telle manière qu'une fois l'ordre complet réalisé, tous les atomes A occupent les positions α et tous les atomes B les positions β . Dans un état quelconque partiellement ordonné une fraction $p \cdot \frac{N}{2}$ des atomes A (N étant le nombre total d'atomes A et B) sont en position α tandis que la fraction $\frac{N}{2} \cdot (1-p)$ sont en position β ; autrement dit p est la probabilité de voir un atome A en position α . Quand l'ordre est parfait $p = 1$; pour le désordre statistique $p = \frac{1}{2}$;

on définit S par la quantité $S = 2p - 1$ ou $S = p - (1-p)$, c'est-à-dire l'excès de la probabilité p en faveur de la répartition ordonnée sur la probabilité $(1-p)$ en faveur du désordre statistique. Cette définition du degré d'ordre envisage l'ensemble du cristal et suppose que l'énergie d'échange V est la même quelle que soit la position réciproque des atomes du couple A-B considéré; on dit couramment que la théorie de Bragg et Williams repose sur la notion « d'ordre de longue distance »; elle convient en particulier pour expliquer la présence des raies de surstructure dans les spectres de rayons X.

Bethe et Peierls puis Hume-Rothery considèrent, au contraire, la répartition des atomes dans un domaine restreint entourant un atome donné. Dans un réseau déterminé chaque atome a un certain nombre de voisins à distance fixe; ainsi dans le système cubique centré, un atome est entouré de huit voisins à la distance $\frac{\sqrt{3}}{2}a$ (a étant l'arête du cube), de six à la distance a et de douze à la distance $\frac{\sqrt{2}}{2}a$. La théorie de Bethe repose sur la notion d'un ordre local tel que l'énergie potentielle mutuelle d'une paire d'atomes diminue rapidement lorsque la distance entre les atomes augmente. Dans un réseau ordonné, chaque atome A est entouré uniquement d'atomes B et réciproquement, mais dans un état quelconque de l'alliage il y a des voisinages A-A, B-B et A-B auxquels correspondent les énergies d'échange V_A , V_B , V_{AB} , si bien que l'énergie totale de l'alliage pris dans cet état d'ordre est $V = \frac{1}{2} (V_A + V_B) - V_{AB}$.

D'une manière analogue à ce que nous avons dit pour le degré d'ordre de longue distance, on peut envisager dans un alliage équiatomique AB un atome déterminé entouré de z proches voisins, c'est-à-dire que les énergies potentielles mutuelles correspondantes ne sont pas négligeables. Pour l'ensemble du réseau, le nombre total de voisinages est $\frac{1}{2} Nz$ dont la fraction q seulement correspond au voisinage ordonné AB, un atome A étant alors entouré uniquement d'atomes B et réciproquement, on a donc $V_{AB} = \frac{1}{2} Nzq$ et $V_A = V_B = \frac{1}{4} Nz(1-q)$. Lorsque l'ordre

est complet $q = 1$, pour le désordre statistique $q = \frac{1}{2}$ et l'on définit : l'ordre local » par la quantité $\sigma = 2q - 1 = q - (1 - q)$, expression analogue à celle donnée pour S.

Ce bref exposé théorique ne porte que sur des alliages équiatomiques AB; les calculs sont déjà plus pénibles lorsqu'il s'agit d'un alliage de composition A₂B. Plusieurs mémoires à base de statistique ont généralisé les notions précédentes mais la difficulté croît très vite dès que l'on envisage d'autres compositions que celles observées pratiquement et aussi d'autres réseaux que ceux appartenant au système cubique.

A partir de ces deux conceptions d'ordre de longue distance et d'ordre local, il est possible de concevoir un processus de mise en ordre dans un réseau; lors du recuit, par exemple, d'un alliage maintenu à l'état désordonné par trempe, les premières permutations d'atomes s'effectueront entre proches voisins pour constituer des noyaux ordonnés, sortes de germes dont les dimensions croissent lorsque la température s'élève; un ordre local s'établit mais l'ensemble des noyaux est dispersé d'une manière quelconque dans le cristal; à des températures plus hautes les limites des domaines ordonnés s'estompent puis disparaissent et l'ordre de longue distance est réalisé. Un tel processus se déroule effectivement; la présence de ces noyaux est mise en évidence par les variations de conductibilité lors du recuit, il se manifeste alors à une température donnée une extra-résistance inversement proportionnelle aux dimensions des noyaux, dimensions que l'on peut évaluer à 10 distances atomiques dans le cas particulièrement net des alliages Cu-Pd. Les variations de chaleur spécifique et la photométrie des spectres X permettent aussi, et d'une manière plus sensible, d'évaluer la dimension des noyaux et, d'en suivre le développement; les raies des diagrammes X en particulier deviennent d'autant plus nettes que l'ordre de longue distance progresse plus avant. C'est ainsi qu'en 1939 Borelius, Johansson et Linde, en soumettant des monocristaux de Cu₃Au à des traitements thermiques convenables, ont observé l'existence de domaines partiellement ordonnés dont les dimensions moyennes sont de l'ordre de 6 distances atomiques seulement, ceci pour des températures comprises entre 100° et 200°, c'est-à-dire entre la limite de diffusion et la température critique T_c. Borelius appelle « états intermédiaires » ceux que l'on observe ainsi en dessous de la température critique, il montre l'importance de leur étude, en particulier pour les alliages ferromagnétiques tels que le Permalloy ou l'acier Heusler dans lesquels la présence des noyaux ordonnés peut entraîner l'existence d'un champ coercitif considérable qu'il convient en général d'éviter dans les applications pratiques.

Ainsi la formation d'un super-réseau se poursuit suivant le mécanisme général de séparation d'un constituant d'une solution solide; cette séparation débute toujours par la production de germes qui attirent aussitôt certains atomes du réseau pour former une nouvelle agglomération.

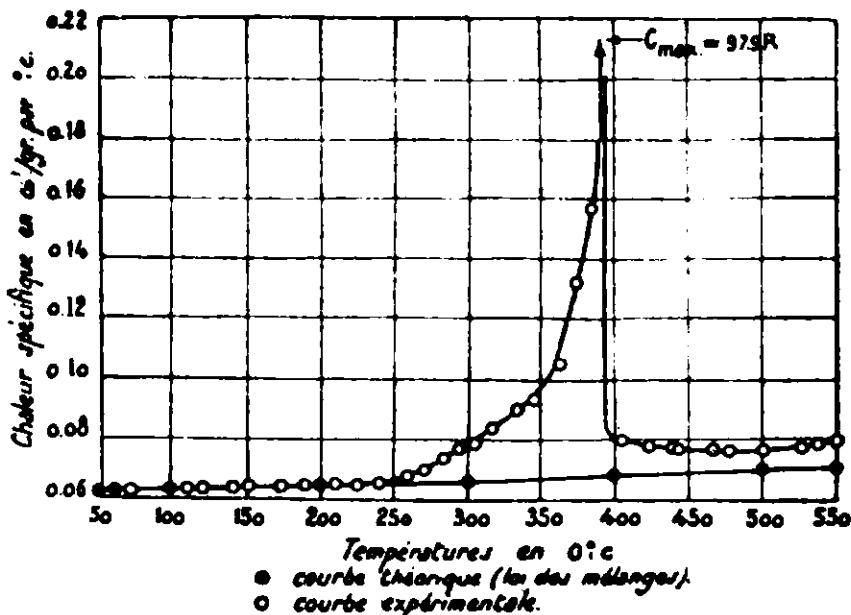


Fig. 21. — Courbe chaleur spécifique-température pour un alliage Cu₃Au.

Lorsque l'on poursuit le recuit de l'alliage jusqu'à la température critique et au delà, nous retournons à l'état désordonné; l'ordre de longue distance est le

premier détruit mais l'ordre local peut subsister encore; c'est ainsi que l'on interprète les courbes obtenues dans la mesure de la chaleur spécifique; nous avons vu précédemment la courbe relative à un laiton β , voici une courbe analogue pour l'alliage Cu, Au (fig. 21); pour élever la température de cet alliage il faut lui fournir une certaine quantité de chaleur, l'énergie correspondante est utilisée au début pour augmenter l'agitation thermique des atomes aux nœuds du réseau, la chaleur spécifique conservant des valeurs normales; puis lorsque la température croît, l'énergie nécessaire pour vaincre les forces d'ordre et permettre les permutations d'atomes devient plus grande, tout se passe comme s'il y avait une anomalie de la chaleur spécifique ou encore comme s'il existait une capacité calorifique supplémentaire par rapport à celle prévue par la loi des mélanges. Cette énergie et cette chaleur spécifique liée au rangement des atomes dans le réseau sont appelées, de ce fait, « configurationnelles ». L'intégration de la courbe précédente permet d'évaluer l'énergie totale qu'il faut dépenser pour détruire tout arrangement ordonné; on voit que au delà de T_c , la courbe ne rejoint pas immédiatement la courbe théorique et cela correspond au fait qu'une certaine énergie supplémentaire est nécessaire pour réaliser la disparition des noyaux locaux encore ordonnés. Les considérations sur la chaleur spécifique de certains alliages constituent une confirmation de la théorie de l'ordre local d'après Bethe et Peierls.

L'architecture interne d'un alliage subit donc des modifications profondes avec les traitements thermiques; il est commode d'envisager pour chaque alliage deux températures θ_1 et θ_2 , $\theta_1 < \theta_2$, telles que : 1° Au-dessus de θ_2 , les échanges d'atomes deviennent très nombreux, si bien qu'une trempe rapide conservera en général l'état désordonné qui règne à haute température; 2° Au-dessous de θ_2 , les permutations d'atomes ne peuvent pratiquement plus se produire, la limite de diffusion est atteinte, la vitesse avec laquelle les atomes changent de place devient négligeable pour que les propriétés mesurables de l'alliage puissent être modifiées dans un temps raisonnable. Autrement dit, l'échange des atomes peut être comparé à certain processus chimique d'activation qui se déclenche à partir d'une température déterminée; la mobilité des atomes augmente à partir de θ_1 , jusqu'au moment où le désordre est atteint à θ_2 . Dans la théorie de Bragg et Williams, l'énergie V nécessaire pour l'échange de 2 atomes différents d'une même paire est minimum et nulle lorsque le degré d'ordre $S = 0$, valeur qui est atteinte à la température critique, si bien que dans ce cas θ_1 et T_c sont confondues. Pour Bethe et Peierls, le désordre statistique n'est réalisé qu'à une température θ_2 supérieure à T_c ; au-dessus de T_c , si la répartition n'est plus ordonnée dans l'ensemble du réseau, il subsiste, comme nous venons de le dire, des noyaux juxtaposés dans lesquels existe un certain état d'ordre; il faut élever la température à θ_2 , nettement au-dessus de T_c , pour obtenir la disparition de ces noyaux.

La considération des trois températures θ_1 , θ_2 et T_c permet en général de prévoir, lors du refroidissement d'une solution solide, laquelle des trois éventualités suivantes peut se produire : ou bien la solution solide reste désordonnée, ou bien elle s'ordonne suivant une surstructure ou bien enfin la solution solide phase homogène se sépare en deux phases de composition différente. Ainsi :

1° Si $T_c < \theta_1$, aucun traitement thermique ne peut faire apparaître une structure aux températures θ_2 , thermodynamiquement, elle serait stable, les échanges d'atomes ne sont pas possibles;

2° Si $\theta_1 < T_c < \theta_2$, le refroidissement lent donnera une surstructure tandis que la trempe ne maintiendra qu'un ordre partiel;

3° $\theta_1 < T_c < P. P.$ (point de fusion de l'alliage); la solution se solidifiera à l'état désordonné mais suivant la vitesse du refroidissement ultérieur, il y aura apparition d'une surstructure ou séparation de phases;

4° $P. P. < T_c$, dès la solidification, on aura surstructure ou séparation de phases

suivant le signe de la quantité $V = \frac{1}{2} (V_A + V_B) - V_{AB}$ que nous avons rencontrée précédemment. Lorsque l'énergie de liaison entre atomes différents est plus grande que l'énergie liant les atomes semblables, la quantité V est < 0 , une surstructure se produira; on connaît, en particulier, l'exemple de l'alliage Cu, Sb qui reste ordonné jusqu'à son point de fusion; au contraire si la quantité V est > 0 , la séparation de phases se réalisera.

Nous avons constaté, par les exemples cités dans l'étude des propriétés physiques que les surstructures apparaissent plus nettement lors du recuit des alliages considérés que lors de leur refroidissement. Le recuit, d'ailleurs, entraîne toujours, pour un alliage quelconque, de profondes modifications; l'une d'entre elles, observée pour un certain nombre de solutions solides binaires, est particulièrement importante à considérer; il s'agit du « durcissement structural » qui résulte de l'opération du « revenu » et qui correspond au cas où il est possible d'obtenir par trempe une phase α plus ou moins sursaturée par rapport à une autre phase β ; la forme de la courbe de saturation de α — qui sépare les domaines des phases α et β — montre si l'on peut conserver la solution hors d'équilibre à la température ambiante

L'élévation de température lors du revenu provoque alors la précipitation en particules très fines de la phase β . Cette précipitation est accompagnée d'un durcissement appelé « durcissement structural » qui est mis très souvent à profit pour améliorer les propriétés des alliages. La notion de surstructure a permis d'expliquer certains faits constatés dans le recuit des alliages légers. Tout d'abord il est connu que, dans la plupart des solutions solides susceptibles de se décomposer par vieillissement, les atomes dissous se trouvent en très petit nombre par rapport aux atomes du solvant. Par suite, ils sont à grande distance les uns des autres et pratiquement isolés si l'on admet leur répartition statistique dans la solution solide. Aussi en aucun point du réseau les atomes dissous ne peuvent réaliser une concentration suffisante pour pouvoir former spontanément la phase précipitée.

Ceci conduit à la première idée d'une migration et d'une concentration préalable des atomes dissous au sein même de la solution solide et précédant ainsi toute précipitation effective. De plus, comme la phase précipitée a une structure bien définie, il est logique de penser que cette concentration ne se fera pas au hasard dans le réseau, mais qu'elle cherchera à reproduire presque intégralement la structure du précipité ou tout au moins à reproduire une forme parallèle et de même orientation. On arrive ainsi à l'idée d'une répartition ordonnée en phase homogène de la solution solide où, initialement, les atomes étaient répartis absolument au hasard.

C'est, en premier lieu, MM. Lacombe et Chaudron, dans une étude de la décomposition des solutions solides aluminium-magnésium à haute teneur en magnésium (12 et 13,5 0/0), qui émettent l'hypothèse d'une migration des atomes de magnésium, qui viennent occuper dans le réseau de la solution solide primitive des positions privilégiées. On obtiendrait ainsi un état ordonné de la solution solide précédant la précipitation proprement dite de la phase Al_3Mg_2 . Cette hypothèse était fondée sur le fait qu'au début du revenu on observe à 140° et 200° une augmentation anormale du paramètre de la solution solide alors qu'aucun précipité n'est visible au microscope. Ces maxima anormaux se signalaient par une grande finesse des raies des spectres X permettant le dédoublement facile du doublet $K\alpha_1, \alpha_2$. Par la suite ces mêmes auteurs étendirent la notion d'ordonnement des atomes dissous aux solutions aluminium-cuivre et aluminium-zinc: il est possible, en particulier de disposer une maille quadratique dans le réseau cubique de la solution solide elle-même, les atomes de cuivre se plaçant uniquement aux 8 sommets de la maille tétraгонаle.

Pour le même système Al-Cu, M. Guinier, qui avait d'abord douté de la possibilité d'existence d'une surstructure dans les solutions solides de faibles concentrations en atomes dissous, est parvenu tout récemment à mettre en évidence deux étapes successives lors du revenu de mono-cristaux dont on suit les transformations par une méthode de diffusion de rayons X monochromatiques. Il y a d'abord rassemblement des atomes de cuivre dissous en petits amas plans d'épaisseur très faible distribués de façon irrégulière mais disposés parallèlement aux plans (100) du cristal de la solution solide. Puis la surstructure apparaît, constituée par une phase quadratique à base centrée de paramètres $a = a_0$ et $c = 2 a_0$ (a_0 étant la maille de la solution solide); cette phase quadratique précéderait la formation du super-réseau décrit par MM. Chaudron et Lacombe, autrement dit on observe trois étapes intermédiaires avant d'aboutir à la précipitation de la véritable phase d'équilibre correspondant au diagramme d'état, c'est-à-dire à Al_2Cu . Ces études permettent de généraliser l'idée de surstructure à des alliages présentant des concentrations en atomes dissous relativement faibles et ainsi que nous l'avons dit, il faut envisager d'abord une migration de ces atomes dissous vers certaines régions de la solution solide de manière que dans de telles régions leur concentration soit suffisante pour former la phase précipitée; la surstructure apparaît ensuite, mais elle reste localisée dans des domaines de faible étendue et n'est pas cohérente dans toute la masse de la solution solide comme dans le cas général.

§ V. — Stabilité des surstructures.

Connaissant les conditions dans lesquelles une surstructure peut se produire, il est intéressant maintenant de savoir qu'elle est la stabilité de l'édifice obtenu; les facteurs principaux qui influent sur cette stabilité sont ceux que l'on rencontre lors de l'étude générale sur la miscibilité réciproque de deux métaux. Ainsi nous terminerons cet exposé par des considérations d'une plus grande portée s'étendant à la structure des alliages en général. Parmi les facteurs qui limitent l'étendue en concentration des solutions solides formées par deux métaux, deux sont particulièrement importants à considérer, savoir: la grandeur des rayons atomiques et la concentration des électrons de valence. Hume Rothery, d'après ses recherches sur les alliages Cu-Ag, en 1935 et 1936, a montré que la formation d'un domaine étendu de solutions solides est possible lorsque les diamètres des atomes diffèrent

de moins de 13,5 à 14 0/0. Le schéma projeté représente les diamètres atomiques des métaux; on a tracé les droites horizontales correspondant aux diamètres atomiques du cuivre et de l'argent $\pm 13,8$ 0/0 (fig. 22) on voit ainsi les métaux qui peuvent s'allier dans un domaine étendu de concentration soit au cuivre, soit à l'argent, certains, comme le zinc, se trouvent dans la zone favorable à la fois pour Cu et Ag et de fait le zinc donne des solutions solides étendues avec chacun d'eux.

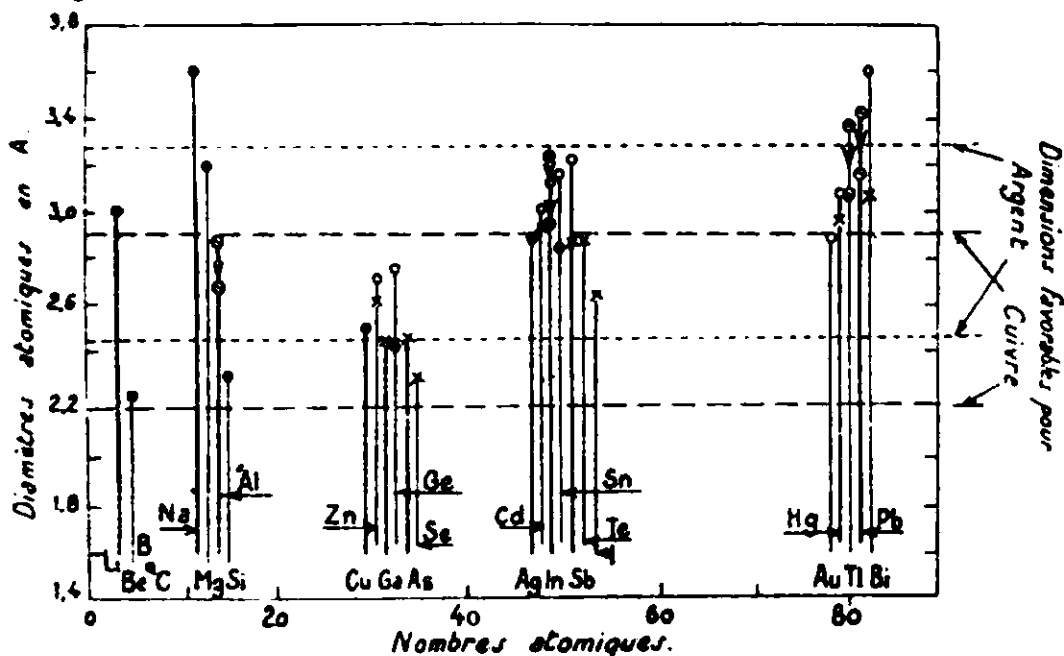


Fig. 22. — Schéma des diamètres atomiques.

En somme, la réceptivité du réseau du métal dissolvant pour des atomes étrangers est annulée dès que leurs dimensions atteignent une certaine valeur. Si dans une solution solide obtenue dans le cas favorable ci-dessus (différence des diamètres atomiques inférieure à 14 0/0) une surstructure apparaît, sa stabilité sera d'autant plus grande que la différence entre les diamètres des atomes du métal dissolvant et du métal dissous sera plus élevée en restant < 14 0/0; on conçoit, en effet, que plus la déformation du réseau du métal dissolvant est importante, plus la tendance à produire un rangement ordonné pour diminuer les tensions internes se manifestera. De fait, on observe des surstructures stables dans des systèmes tels que Cu-Au Fe-Al dans lesquels les dimensions des atomes sont dans les limites favorables et non dans le système Ag-Au pour lequel les diamètres atomiques des deux métaux sont presque égaux. Dans ce dernier cas, la déformation du réseau est très faible et les atomes peuvent s'échanger si librement qu'un rangement régulier est à peine plus stable qu'un rangement quelconque; cette circonstance a été mise à profit en 1938 et 1939 par Hultgren et Tarnopol dans leur étude sur l'influence qu'exercent sur l'énergie d'ordre les interactions entre atomes et les tensions dans le réseau; les tensions internes, facteur géométrique, peuvent être éliminées si l'on remplace dans un alliage or-cuivre une fraction des atomes d'or par des atomes d'argent de diamètres sensiblement égaux; il est ainsi possible d'évaluer la partie de l'énergie relative aux seules forces atomiques, c'est ce qui a été fait dans l'étude d'une série d'alliages contenant 50 0/0 de cuivre, 0 à 5 0/0 d'argent, 45 à 50 0/0 d'or. On peut donc dire que la formation d'un super-réseau consiste en un nouveau rangement atomique dans lequel les atomes se groupent avec une énergie plus faible, d'où pour l'alliage une stabilité plus grande que dans un rangement quelconque.

Avec l'influence de la grandeur des rayons atomiques, la considération des électrons de valence due à Hume-Rothery constitue les facteurs les plus importants relativement à la formation des solutions solides, à leurs limites de concentrations et à leur structure. Un métal doit être envisagé non comme un assemblage d'atomes métalliques, mais plutôt comme un groupement d'ions métalliques maintenus ensemble par l'attraction des électrons de valence interposés. On appelle concentration des électrons de valence le rapport du nombre total des électrons de valence au nombre total des atomes présents; Hume-Rothery a constaté que ce rapport est voisin de 1,4 pour les solutions solides primaires saturées, c'est-à-dire lorsque la solution secondaire β apparaît. De fait on trouve que pour toutes les phases β le rapport est toujours voisin, mais inférieur à $3/2$, valeur qui caractérise le réseau de cubes centrés des phases β ; prenons un exemple, celui des laitons β , dont le

composition est voisine de CuZn ; l'atome de cuivre (monovalent dans la classification) possède un électron de valence, l'atome de zinc, deux électrons de valence, la concentration des électrons de valence telle que nous l'avons définie est bien $\frac{e}{a} = \frac{8}{2}$, il en est de même pour les alliages : Cu_3Sn , AgCd , etc...

$$\frac{5+4}{6} = \frac{3}{2}, \quad \frac{1+2}{2} = \frac{3}{2}$$

A l'autre extrémité du diagramme, les solutions solides α à structure hexagonale, occupent une position analogue aux solutions β ; dans le système cuivre-zinc, la phase α apparaît lorsque la solution primaire η (analogue à α) est saturée, c'est-à-dire quand la concentration en cuivre dépasse 30/0. Pour les solutions solides α , la valeur du rapport $\frac{e}{a} = 7/4$ ainsi dans les alliages :

$$\text{CuZn}_3, \quad \text{Ag}_3\text{Al},$$

$$\frac{(1+6)}{(1+3)} \quad \frac{(5+9)}{8}.$$

Pour les solutions solides γ , le rapport $\frac{e}{a}$ prend la valeur 21/13; ainsi dans les alliages

$$\text{Cu}_3\text{Zn}_4, \quad \text{Ag}_3\text{Cd}, \quad \text{Cu}_3\text{Al}_4,$$

$$\frac{5+16}{5+8} \quad \frac{5+16}{5+8} \quad \frac{9+12}{9+4}$$

la structure est ici beaucoup plus compliquée, la maille cubique est formée à partir de l'empilement de 27 cubes élémentaires contenant 54 atomes (fig. 23 a); la structure γ s'obtient en enlevant deux atomes particuliers et en donnant un déplacement convenable aux atomes restants (fig. 23 b).

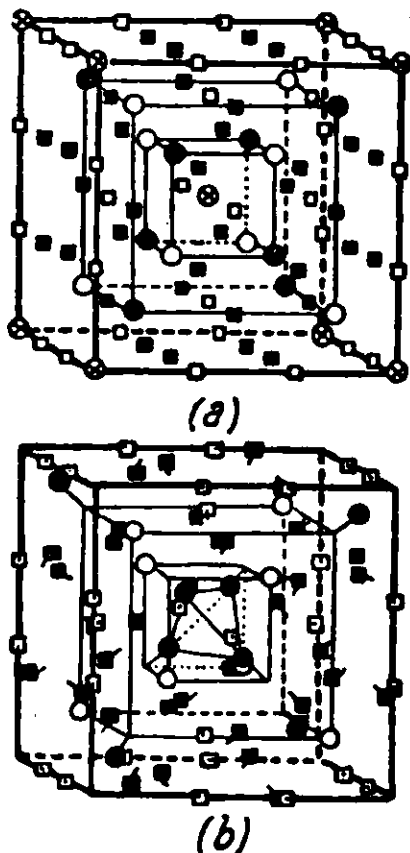


Fig. 23. — Structure γ .

Nous voyons donc associée à chaque valeur du rapport $\frac{e}{a}$ une structure déterminée; rapport et structure simples dans le cas des phases β , α ,... à caractères métalliques marqués, ce qui laisse penser que les liaisons entre les atomes différents sont encore du type métallique. Les résultats sont plus compliqués pour les phases γ dont les propriétés sont nettement différentes de celles des solutions β , la conduc-

tabilité électrique et la dureté sont plus grandes, le module d'élasticité est supérieur à celui des métaux purs; même dans le cas de constituants paramagnétiques, l'alliage est fortement diamagnétique; ces constatations permettent de penser que les liaisons entre atomes s'éloignent du type métallique pour se rapprocher du type de covalence. Aussi distingue-t-on souvent pour les solutions solides secondaires entre les phases β , à caractère métallique marqué, considérées comme solutions secondaires proprement dites et les phases telles que γ à caractère métallique atténué désignées sous le nom de composés intermétalliques.

Nous avons dit précédemment qu'un métal doit être regardé non comme un assemblage d'atomes métalliques, mais comme un groupement d'ions métalliques maintenus ensemble par l'attraction des électrons de valence. Pour préciser cette conception, Hume-Rothery envisage l'existence d'un réseau d'électrons de valence en inter-pénétration dans le réseau d'atomes de telle manière que le rapport $\frac{e}{a}$ soit satisfait (fig. 24). On peut, par exemple, placer dans le réseau cubique centré des phases β des électrons soit au milieu des arêtes, soit au centre des faces de telle manière que le rapport $\frac{e}{a} = \frac{3}{2}$.

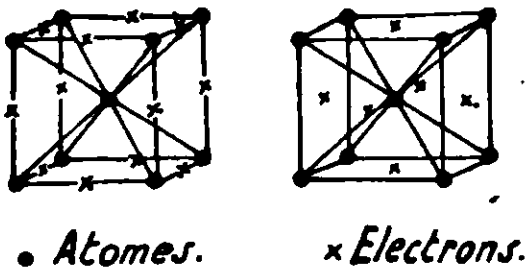


Fig. 24. — Réseau d'électrons.

Norbury, en 1939, a repris l'idée d'Hume-Rothery et l'a développée en envisageant pour les composés inter-métalliques, en particulier, la possibilité d'un remplacement partiel d'atomes par des électrons et réciproquement, un tel remplacement ne modifie pas le nombre total atomes + électrons, mais change la valeur du rapport $\frac{e}{a}$ en dégradant la symétrie du réseau; ainsi peut s'expliquer la com-

plication de la structure γ caractérisée par la valeur $21/13$ du rapport $\frac{e}{a}$; cette structure se déduit alors de la structure cubique centrée des phases β de composition CuZn ; nous avons dit qu'elle résultait de l'empilement de 27 cubes élémentaires, ce qui donne d'abord une grande maille à 54 atomes; il faut ensuite enlever deux atomes particuliers et donner un déplacement convenable aux atomes restants. Norbury précise que dans la cellule à 54 atomes et 81 électrons ($27 \text{ Cu} \times 1 + 27 \text{ Zn} \times 2$), s'il s'agit des laitons, il suffit pour obtenir la cellule γ de remplacer deux atomes par deux électrons, ce qui est possible en substituant six atomes de cuivre, soit six électrons par quatre atomes de zinc, soit 8 électrons; cet échange ne modifie pas le nombre d'atomes + électrons, soit $54 + 81 = 135$ ou $52 + 83 = 135$, mais le rapport $\frac{e}{a}$ passe de la valeur $21/13 = 84/52 = 1,615$ à $83/52 = 1,596$ et la formule du composé inter-métallique s'écrit d'après Norbury $\text{Cu}_{52}\text{Zn}_{83}$ ($27 - 6, 27 + 4$) au lieu de Cu_2Zn , comme l'indique Hume-Rothery.

Le tableau suivant résume les résultats :

$\frac{3}{2} = \frac{81}{54} = 1,5$	$\text{Cu Zn}(\text{Cu}_{17}\text{Zn}_{17})$	Phase β	50 0/0 Zn en atomes
$\frac{83}{52} = 1,596$	$\text{Cu}_{52}\text{Zn}_{83}$	— γ	59,6 —
(Norbury)			
$\frac{21}{13} = \frac{84}{52} = 1,615$	Cu_2Zn	— γ	62,5 —
(H. Rothery)			

Nous voici arrivés à la limite des idées actuelles sur la structure des alliages; on voit que dans le cas général, la considération du rapport $\frac{e}{a}$ ou du nombre $e + a$

fixe la structure de l'alliage beaucoup plus que la nécessité d'un arrangement régulier, lequel ne peut même pas être réalisé avec certaines proportions des constituants, comme nous venons de le constater dans l'exemple des laitons γ . L'apparition d'une surstructure correspond, au contraire, au cas où l'influence des forces d'ordre prédomine l'influence des facteurs $\frac{e}{a}$ ou $e + a$.

Conclusion.

L'étude des structures présente non seulement un grand intérêt pratique en apportant une solution à certaines questions métallurgiques tant du point de vue fabrication qu'emploi des alliages, mais elle a fourni des données précises sur les conditions dynamiques à l'intérieur d'un cristal métallique, c'est-à-dire sur l'équilibre entre la tendance de l'agitation thermique à produire un état cahotique et la tendance opposée des forces inter-atomiques à établir la régularité.

Une bibliographie complète de la question des surstructures pourra être consultée dans une brochure qui sera publiée prochainement (*Actualités scientifiques*, Hermann, Editeur) et qui dès maintenant est déposée au Centre National de la Recherche Scientifique où l'on peut obtenir un micro-film.

STRUCTURE DES SOLUTIONS DE SAVON

Exposé d'actualité fait devant la Société Chimique de France le 28 Janvier 1944

par D. DERVICHIAN et F. LACHAMPT

INTRODUCTION.

L'intérêt industriel évident des savons masque l'intérêt théorique capital de leurs solutions. Au cours de ces dernières années, des renseignements précis sur la structure moléculaire et micellaire des savons sont venus s'ajouter à ce que l'on savait déjà sur la structure fine des corps gras. Du fait de leur constitution moléculaire simple, les sels alcalins des acides gras constituent donc un modèle type de colloïdes lyophiles dont on peut facilement interpréter les propriétés générales.

L'étude des solutions de savon intéresse donc autant le physico-chimiste que le biologiste; mais, par contre-coup, la connaissance plus précise de la constitution et de la structure de ces solutions colloïdales ne peut rester ignorée du chimiste industriel, car elle vient confirmer et éclairer de façon troublante les résultats acquis par le savonnier au cours des siècles.

Le mérite des premières études physico-chimiques d'ensemble sur les savons revient à Mc Bain et à ses collaborateurs (1). Un grand nombre de faits accumulés par leurs recherches constituent la base expérimentale la plus importante. Étudiant tout d'abord la conductibilité des solutions de savon, Mc Bain interprète sa variation en fonction de la concentration en faisant intervenir d'une part des molécules ou des ions libres et d'autre part des micelles provenant de leur association. Aux concentrations faibles, il envisage l'équilibre entre ces deux espèces de particules et étudie le passage des unes aux autres. Pour les concentrations plus élevées, il définit les différentes phases rencontrées dans la pratique par les savonniers et en détermine les domaines d'existence en fonction de la température et de la concentration.

Il faut donner une grande place à Lottermoser (2) et à Hartley (3), en particulier, parmi les auteurs qui ont poursuivi et complété ces travaux et qui ont apporté plus de précisions dans la transition et l'équilibre entre ions et micelles. Lawrence (4) a cherché à expliquer par la structure moléculaire des corps gras celle de la micelle, apportant en même temps la signification du point de Krafft et proposant certains modes d'association de « petites micelles » pour donner naissance à de « grandes micelles ». L'école de Thiessen (21) s'est consacrée plus particulièrement à l'étude de la structure micellaire par la diffraction des rayons X. Ainsi que nous allons le voir, les solutions de savon coagulées ne sont que des suspensions de micro-cristaux, la solution ne devenant à proprement parler colloïdale qu'au-dessus d'une certaine température de clarification (point de Krafft), où sont libérées les micelles ayant une structure particulière. Or, tant que les analyses aux rayons X avaient porté sur des solutions au-dessous du point de Krafft, les résultats obtenus n'avaient donné aucun renseignement nouveau sur la structure micellaire (5). De plus, l'emploi du mot « micelle » pour désigner les agglomérats de toute nature accroissait la confusion. En 1939, Stauff, Kiessig et Philippoff ont étudié systématiquement aux rayons X des solutions de savon à différentes concentrations et à différentes températures. Leurs résultats ont contribué largement à éclaircir la question au point de pouvoir mettre d'accord des thèses jusque-là adverses.

C'est en nous basant en grande partie sur ces résultats et sur nos connaissances des couches monomoléculaires que nous essayons ici de donner une explication d'ensemble et complète de l'édification de la structure micellaire de ces solutions et de leurs propriétés générales.

Position du problème.

Un savon ne se dissout dans l'eau qu'au-dessus d'une température définie par la nature de l'acide gras et du cation alcalin. C'est ainsi que le palmitate de sodium est insoluble dans l'eau à la température ordinaire, mais donne une solution limpide aussitôt que l'on dépasse 65°. En laissant refroidir cette solution elle se trouble soit immédiatement, soit au bout d'un temps plus ou moins long et peut donner au préalable un gel transparent. Le trouble est indépendant de la concentration;

celle-ci ne modifie que la consistance de l'ensemble, mais, qu'il s'agisse d'un coagulat concentré à 70 0/0 ou bien dilué à 1 ou 2 0/0, l'hétérogénéité optique apparaît au cours du temps.

En chauffant à nouveau, le trouble disparaît dès que l'on atteint le point précédemment défini. Le fait important est que cette température, appelée « point de Krafft » est à peu près indépendante de la concentration. Cela indique qu'il ne s'agit pas d'un accroissement ordinaire de la solubilité, mais d'une véritable transformation de structure analogue à la fusion. Ainsi que l'avait remarqué Krafft (6) la température de transformation, qui varie néanmoins de plusieurs degrés dans le domaine des très fortes concentrations, est beaucoup plus voisine du point de fusion de l'acide gras correspondant que de celui du savon anhydre. Exemple : point de fusion de l'acide palmitique : 62°, point de Krafft du palmitate de sodium : 60 à 65°, point de fusion du savon anhydre : environ 280°.

Au-dessus du point de Krafft, les solutions de savon peuvent présenter trois phases qui se distinguent uniquement par leur contenu en eau. L'une de ces phases est optiquement isotrope, les deux autres anisotropes, rétablissant la lumière entre nicols croisés; chacune existe dans un domaine de concentration bien défini. En dehors de ces domaines, c'est-à-dire pour des concentrations globales intermédiaires entre celles de deux phases qui se suivent, apparaissent des zones de démixtion où les phases coexistent et se séparent. C'est ainsi que pour le palmitate de sodium à 90° par exemple la solution isotrope existe jusqu'à la concentration de 20 0/0 en savon. Puis vient une zone de démixtion menant à la première phase anisotrope (*middle soap* des Anglais ou *klump Seife* des Allemands) dont le domaine est compris entre 30 0/0 et 50 0/0. Après une seconde zone de démixtion, apparaît la seconde phase anisotrope (*neal soap* ou *kern Seife*) qui se maintient entre 60 0/0 et 70 0/0. Plus haut encore, c'est le savon anhydre (*curd soap* ou *geronnener Kern*) qui se sépare de la précédente phase (*).

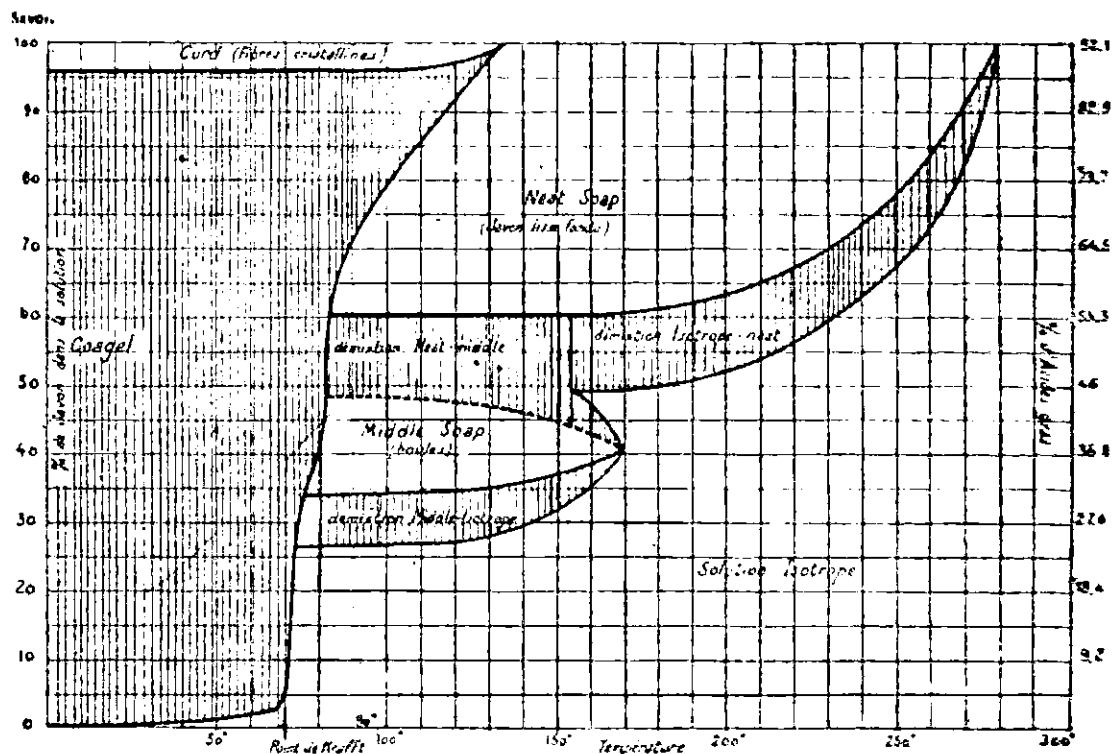


FIG. 1.

Système Palmitate de Na-Eau (d'après Mc Bain). — Diagramme d'existence des différentes phases isotropes et anisotropes à différentes températures (abscisses) et concentrations (ordonnées). Les aires blanches représentent les domaines d'existence des phases pures. Les parties hachurées représentent les zones de démixtion.

Le diagramme de la figure 1 résume ces particularités : les ordonnées correspondent aux concentrations, alors que les abscisses représentent les températures. Les aires hachurées sont les domaines de concentration et de température où se

(*) Le groupement des Techniciens de la Savonnerie a proposé l'emploi en français des termes suivants pour désigner les différentes phases :

Savon médian pour *middle soap*.

Savon lisse pour *neal soap*.

Savon cristallin pour *curd soap*.

produisent les démixtions, les espaces blancs sont les domaines d'existence des différentes phases. On remarque qu'une ligne, plus ou moins verticale, laisse à gauche les températures où l'ensemble se prend en gel et coagule et pour lesquelles il n'y a pas à proprement parler de solution colloïdale. L'abscisse de la frontière verticale de séparation correspond précisément à la température du point de Krafft. Toute l'aire située à gauche de cette frontière est en fait une zone de démixtion, la gélification ne représente qu'un état métastable et, dans le cas idéal de la coagulation complète, les deux phases en présence sont la solution isotrope et le savon anhydre en fins cristallites à l'état de suspension; d'où l'aspect trouble. Les lignes verticales qui parcourent la région gauche du diagramme joignent donc les domaines d'existence des deux phases : la phase isotrope dans le bas et la phase curd dans la partie supérieure. Les fibres dont l'enchevêtrement donne le caillot qui apparaît à la coagulation ne sont imprégnées qu'extérieurement par l'eau et c'est de cristallites de la phase anhydre qu'elles sont constituées. Il est néanmoins malencontreux que l'on ait désigné une phase par le mot « curd » qui, en anglais signifie caillot. A la suite de Mc Bain, nous continuerons dans le diagramme à désigner par « curd » le savon anhydre, mais nous appellerons « coagel » le coagulat.

Nous avons fait toutes réserves quand à la formation de ce coagulat. En descendant au-dessous de la température de Krafft, la solution très souvent, au lieu de se troubler et bien que conservant son apparence limpide, devient rigide : c'est le gel. En fait, la durée précédant l'apparition du gel est d'autant plus longue que la solution est plus diluée. De même, pour figer rapidement l'ensemble en un gel, il faut abaisser la température d'autant plus bas que la solution est plus diluée. C'est ainsi que, par exemple, pour le palmitate de sodium la gélification se produit à 52° pour une solution à 6 0/0, 48° pour 3 0/0, 43° pour 1 0/0 et 38° pour 0,5 0/0. Toutes les propriétés des solutions de savon au-dessus du point de Krafft nous conduisent à admettre qu'il s'agit de solutions colloïdales, c'est-à-dire, que le sel de l'acide gras dissous se trouve, non pas à l'état de dispersion moléculaire ou ionique, mais à l'état de micelle, agglomération de molécules ionisées. Mais il est tout aussi évident qu'aux très grandes dilutions le savon dissous peut être complètement dispersé à l'état de molécules ou plus exactement d'ions.

A quelles concentrations et dans quelles conditions le passage de l'état de solution moléculaire à l'état de solution micellaire se fait-il? Est-ce par stades successifs, c'est-à-dire, par formation d'agglomérats relativement petits donnant ensuite des agglomérats plus importants possédant une structure différente? Quel peut être le mode d'arrangement des molécules dans les micelles? S'agit-il d'ailleurs d'associations de molécules pour donner des micelles neutres, ou au contraire, d'ions pour donner des micelles ionisées et chargées? Voilà les diverses questions que les différents chercheurs ont eu à se poser.

L'étude de la conductibilité a permis en premier lieu d'apporter des renseignements sur la structure des solutions de savon. La figure 2 reproduit les courbes de la conductibilité moléculaire en fonction de la concentration, relatives au myristate et au myristyl-sulfate de sodium.

On sait que les solutions de savon, telles que le myristate de sodium, formé d'un acide faible et d'une base forte, sont hydrolysées en milieu dilué, alors que les solutions des alcoyl-sulfates telles que le myristyl-sulfate de sodium, constitué par la même chaîne paraffinique mais terminé par un groupement acide beaucoup plus fort, ne le sont pas.

Myristate de sodium : $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COO Na}$

Myristyl-sulfate de sodium : $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{OSO}_3\text{Na}$

De ce fait, alors qu'au-dessous de la concentration du point I, c'est-à-dire aux grandes dilutions, la conductibilité des solutions d'alcoyl-sulfate varie régulièrement comme celle des électrolytes forts ordinaires, la conductibilité moléculaire des sels d'acides gras croît anormalement avec la dilution, par suite de la libération accrue des ions OH par hydrolyse du savon (7). On voit sur les deux courbes de la figure 2 qu'une discontinuité (point I) apparaît pour une concentration d'environ 0,01 M. A partir de ce point et pour les plus fortes concentrations les deux types de corpa donnent des courbes identiques dans leur forme générale.

Sur l'état du savon dissous, dans le domaine de concentration inférieur au point I, l'unanimité est faite : nous admettons actuellement que les molécules de savon sont ionisées, donnant d'une part l'ion à chaîne paraffinique terminé par le groupe COO^- et d'autre part l'ion Na^+ ou K^+ .

Comment interpréter la chute dans la conductibilité à partir du point I et jusqu'au point II? Au moment où Mc Bain abordait la question, la partie allant jusqu'au point I était inconnue et l'on aurait pu croire que la chute que nous observons à partir du point II n'était que la suite d'une chute uniforme sans aucune discontinuité depuis les dilutions infinies. On admettait aussi à cette époque que

les solutions d'électrolyte n'étaient que partiellement ionisées et que, d'une façon générale, la chute de la conductibilité moléculaire avec l'accroissement de la concentration en électrolyte était due à une diminution de l'ionisation. Il était donc tout naturel pour Mc Bain d'interpréter cette chute progressive de la conduc-

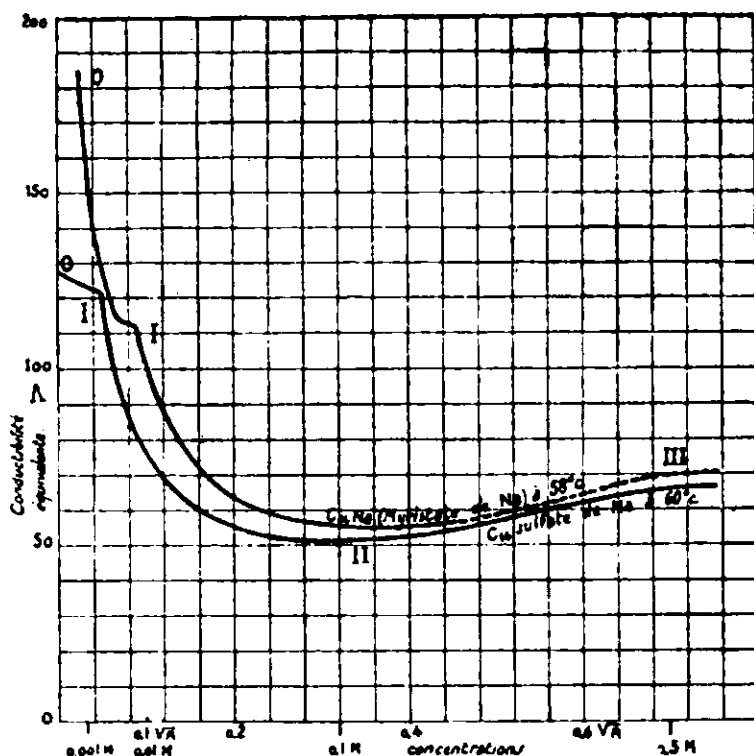


FIG. 2.

Courbes des conductibilités moléculaires du myristate de sodium (7) et du myristyl-sulfates de sodium (8) en fonction de la concentration. En ordonnées sont portées les conductibilités moléculaires, en abscisses, la racine carrée des concentrations moléculaires.

tibilité moléculaire des solutions de savon par l'apparition croissante des molécules neutres.

Grâce à la découverte par Lottermoser et Püschel (8) de la partie de la courbe correspondante aux très grandes dilutions (0 à I) et ayant en vue les idées actuelles sur la constitution des électrolytes, Hartley (3) place au point I l'apparition des micelles par l'association des ions jusque-là libres; ces micelles formées d'ions sont elles-mêmes complètement ionisées. Elles représentent pour Hartley des particules plus ou moins sphériques dans lesquelles les chaînes paraffiniques des molécules sont toutes dissimulées vers l'intérieur, alors que les groupements polaires COO^- se trouvent au contact de l'eau et tapissent la surface de la micelle d'un grand nombre de charges négatives; ce qui, dans l'ensemble, constitue une charge superficielle dont la densité est relativement très grande par rapport à la dimension de la particule.

La conséquence de cette forte densité de charge superficielle est que chaque micelle est entourée d'un nuage d'ions de signes positifs (gegenions) qu'elle retient et transporte. Le transport de ce nuage de gegenions, dont l'existence est d'ordre statistique, ne s'effectue que si la vitesse de déplacement de la micelle est petite par rapport à la durée de formation du nuage, ce qui est le cas dans les conditions expérimentales d'établissement de la courbe (3).

Considérons la région remontante de la courbe à partir du point II et vers III. C'est dans ce domaine que Mc Bain faisait apparaître les premières micelles. Ayant admis la coexistence de molécules et d'ions dans le domaine précédent, il était amené naturellement à conclure qu'il apparaissait simultanément en II, d'une part, des micelles ioniques formées par l'association des ions et, d'autre part, des micelles neutres formées par l'association des molécules non ionisées. Les micelles ioniques seraient plus petites que les micelles neutres et c'est surtout à ces dernières qu'il faudrait attribuer les propriétés colloïdales.

Pour résumer, dans les deux théories on admet à partir d'une certaine concentration la formation de micelles au dépens de molécules ou d'ions. La différence réside dans le point choisi pour la première apparition de ces micelles : pour Hartley,

elles commencent à se former en I, pour Mc Bain en II; de plus pour Hartley, n'existent que des micelles ionisées alors que pour Mc Bain coexistent toujours et apparaissent simultanément des micelles ioniques et des micelles neutres.

Nous n'avons cité que les deux théories les plus marquantes et auxquelles se ramènent avec quelques variations de détails un certain nombre d'autres. Pour Lottermoser et Frotscher (9), par exemple, entre I et II apparaissent des micelles exclusivement neutres se chargeant ensuite à partir de II, ce qui expliquerait l'accroissement de la conductibilité moléculaire qui se traduit par une remontée de la courbe. Pour Howell et Robinson (10) comme pour Mc Bain, c'est bien en II qu'apparaissent les micelles, mais celles-ci sont exclusivement ioniques; de plus, dès le point I, par suite de l'espace restreint offert aux gros ions que constituent les molécules de savon, celles-ci sont groupées en assemblages fugaces dont les probabilités d'existence sont d'autant plus grandes qu'on se rapproche du point II. A ces agglomérations fugitives d'ions on a donné le nom de « prémicelles ».

Retenons cependant l'interprétation de Lawrence (4) qui, admettant l'existence de petites et de grandes micelles, apporte quelques précisions nouvelles sur le mode de formation des grandes par agrégation des petites. De plus pour lui, les petites micelles, aussi bien que les grandes, ne sont pas sphériques et possèdent une structure qui varie avec la température.

L'étude par la diffraction des rayons X devait apporter des précisions un peu plus grandes sur le domaine d'existence et la structure fine des micelles.

La solution isotrope.

Rappelons la structure feuilletée des cristaux d'acides gras, déterminée par la diffraction des rayons X. Il existe en premier lieu une grande période (D) correspondant à la hauteur de deux molécules et dont la valeur croît avec le nombre d'atomes de carbone de la chaîne. A côté de cette grande période existent deux autres, plus petites (d_1 et d_2) correspondant aux distances latérales entre les chaînes des molécules voisines. Ces deux petits intervalles ne varient à peu près pas d'un acide gras à l'autre (fig. 3).

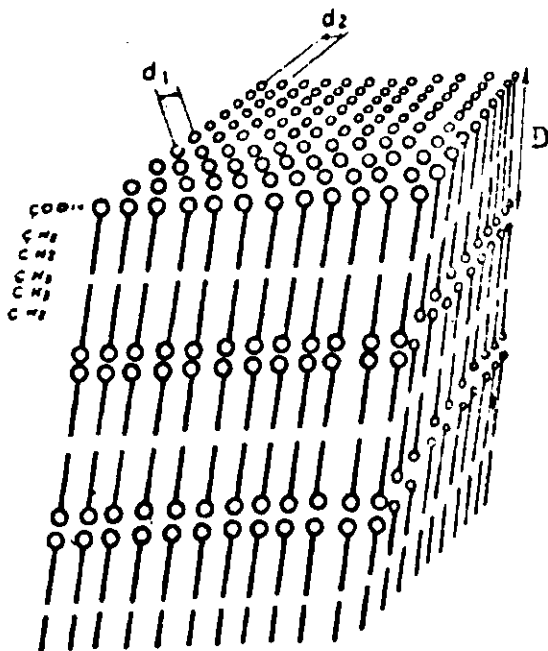


FIG. 3.

Réseau cristallin des acides gras. — D représente le grand intervalle périodique suivant la direction d'allongement des molécules. d_1 et d_2 sont les deux petits intervalles latéraux correspondant aux distances entre files voisines de molécules. Ainsi qu'on le voit, chacun des petits intervalles correspond à une série différente de ces files de molécules.

Des solutions de savon de concentration allant des plus grandes dilutions jusqu'au savon anhydre ont été soumises à l'analyse par les rayons X à différentes températures. Ces recherches systématiques sont dues à J. Stauff (11). Kiessig et Philippoff (12) ont effectué des mesures analogues avec l'oléate de soude. Tant que l'on se trouve au-dessous de la température de Krafft, les diagrammes révèlent deux petites périodes, d_1 et d_2 , et une grande période D dont la valeur ne change pas avec la concentration, restant toujours égale au grand intervalle donné D.

cristaux de savon anhydre. On savait depuis assez longtemps que les cristaux anhydres de savon, de même que ceux des cristaux d'acides gras, étaient formés par l'empilement de feuillets constitués chacun d'une double couche de molécules parallèles et disposées bout à bout par leurs extrémités paraffiniques, de telle façon que les deux faces, supérieure et inférieure de chaque feuillet contenaient les groupements polaires (fig. 3). Rappelons que c'est à l'épaisseur de ce feuillet élémentaire, c'est-à-dire à la hauteur de deux molécules que correspond la valeur de la grande période D . On sait qu'elle croît avec le nombre d'atome de carbone de la chaîne. Quant aux petites périodes, d_1 et d_2 , elles traduisent les deux séries de distances latérales entre chaînes de molécules voisines dans le réseau cristallin.

En opérant au-dessus du point de Krafft, les diagrammes de diffraction se modifient. Tout d'abord les deux petits intervalles se confondent en un seul d correspondant à une valeur intermédiaire de 4,6 Å. De plus on constate, et c'est là le fait nouveau capital, que le grand intervalle D' croît avec la dilution jusqu'à atteindre des valeurs dépassant de 50 0/0 l'épaisseur initiale du double feuillet élémentaire. L'interprétation la plus vraisemblable est d'admettre qu'entre les feuillets du savon anhydre s'intercalent des molécules d'eau en couches d'autant plus épaisses que la solution en contient davantage (fig. 4). Le tableau ci-après reproduit les grands intervalles correspondant à différentes dilutions du laurate de sodium. Il est certain que la structure des solutions qui donne lieu à la diffraction des rayons X est une structure stratifiée et que dans chacune des strates, des molécules d'acide gras sont disposées parallèlement et régulièrement.

Concentration en 0/0	Intervalle D' à 75° C
<i>Laurate de Na.</i>	
4,5	—
9	—
13,5	env. 40-42 Å
22	39,0
35	35,6
70	32,0
100	(29,8)
<i>Tétradécylsulfate de Na.</i>	
8	—
7,5	—
12	—
18	env. 60-65 Å
40	55,0
60	48,2
80	42,4
100	(38,3)

Stauff constate expérimentalement que les grands intervalles disparaissent à des concentrations inférieures au point III (voir fig. 2), tandis que les petits intervalles subsistent jusqu'à la concentration du point II. Les intensités des raies dues à ces petits intervalles ont été mesurées et comparées à différentes concentrations. La concentration où ces raies disparaissent au voisinage du point II est déterminée par Stauff en extrapolant la courbe de variation des intensités en fonction de la concentration. Voulant concilier les idées de Hartley et de Mc Bain, Stauff admet aussi bien l'existence des petites que des grandes micelles et c'est dans cet esprit qu'il cherche à interpréter les résultats obtenus par l'analyse aux rayons X. Grands et petits intervalles ne pouvant être mis en évidence que dans un réseau cristallin développé dans toutes les directions, il pense, que seules les grandes micelles peuvent être responsables aussi bien des grands que des petits intervalles. Il conclut donc que les grandes micelles apparaissent au point II. Comme de I à II la solution est certainement colloïdale et comme l'on n'y constate néanmoins plus aucune interférence, Stauff conclut que les micelles existant dans ce domaine sont d'une autre nature que celles qu'on a appelé « grandes micelles ». De sorte que les petites micelles pourraient avoir la forme que leur avait attribué Hartley, étant constituées par l'agglomération des molécules en particules plus ou moins sphériques, avec tous les groupements polaires dirigés vers l'extérieur.

En tous cas, conclut Stauff, les grandes micelles ne peuvent pas être constituées par une simple agglomération des petites, les deux variétés étant de natures différentes.

Il nous semble que dans l'esprit de Stauff, l'idée de « grande micelle » se confond avec la particule cristalline qui constitue la fibre des coagels de savon, fibre dont la structure avait été déterminée avec précision par Thiessen et Spychalski (21). C'est la micelle ainsi considérée qui serait gonflée progressivement par introduction d'eau entre les feuillets superposés.

Bien qu'ainsi gonflée et contenant, dans certains cas, 8 à 10 couches d'eau intercalées, la micelle, pour Stauff, conserve une individualité et son ensemble est responsable des interférences dues au grand intervalle aussi bien qu'aux distances latérales.

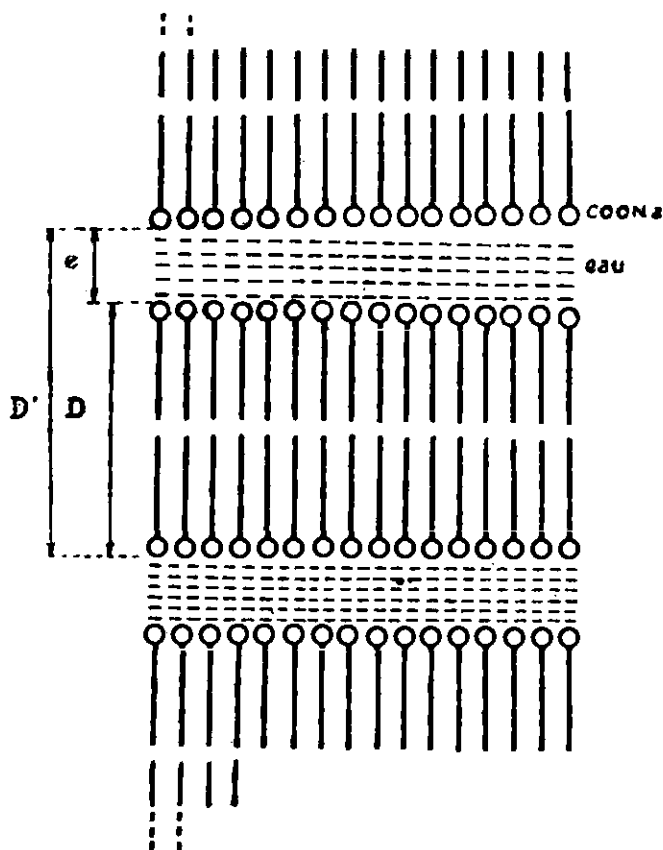


FIG. 4.

Interprétation de l'accroissement du grand intervalle d'après Stauff.

C'est au contraire le double feuillet élémentaire qui figure dans le schéma de Stauff que l'un d'entre nous (13) a identifié avec la micelle, cherchant à expliquer ainsi d'une façon plus satisfaisante les différentes particularités révélées par la diffraction des rayons X. De ce point de vue nous admettrons que les molécules, d'abord libres, se réunissent à partir du point I (nous en verrons la raison plus loin) en micelles constituées seulement de deux couches monomoléculaires planes accolées par leurs groupes CH^+ et présentant deux grandes faces externes tapissées par les groupes ionisés COO^- (fig. 5). La concentration augmentant, le nombre des micelles devient tel qu'il n'y a plus assez de molécules d'eau pour les tenir suffisamment éloignées et indépendantes les unes des autres et, au point II, une structure commence à apparaître. Mais l'arrangement des micelles doit être con-

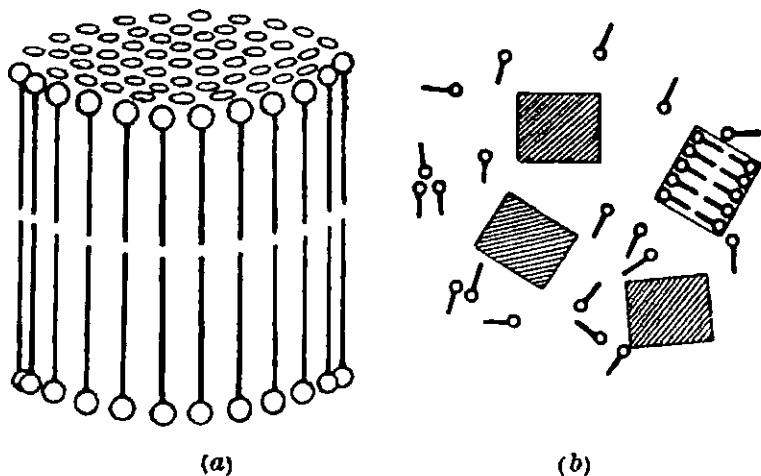


FIG. 5.

a) Micelle élémentaire (schématique).

b) Équilibre entre micelles élémentaires et molécules libres.

sidéré d'une façon analogue à l'association de molécules anisométriques dans la conception actuelle des liquides. Chaque micelle est disposée avec ses grandes faces parallèles et à égale distance de celles de ses voisines, mais l'ordre n'étant pas rigoureux, à partir d'une certaine distance, le désordre devient sensible (fig. 6). Ce n'est que vers le point III que l'eau entre les feuillets étant réduite à 3, 2 ou 1 couche moléculaire seulement, l'ordre se maintient suffisamment loin pour que la solution devienne anisotrope et qu'apparaissent successivement les phases *middle soap* et *real soap* de Mac Bain. De même que dans un liquide, l'ordre moléculaire à petite distance n'entraîne pas l'existence de petits cristaux juxtaposés, de même, les groupes de micelles, que nous venons d'envisager, ne constituent pas des individus bien définis, d'autant plus que le nombre des micelles ordonnées autour de l'une d'entre elles diminue lorsque croît la dilution. On comprend dès lors les particularités observées par Stauff dans la diffraction des rayons X. La grande période, conséquence de l'arrangement des micelles, croît avec la dilution, mais simultanément les anneaux de diffraction correspondants diminuent d'intensité, jusqu'à disparaître vers 0,6 M, par suite du fait que le nombre des micelles ordonnées en chaque point et en conséquence celui des plans diffusants parallèles est trop restreint pour pouvoir donner lieu à des interférences. Mais, s'il ne l'est plus pour les plans des COO^- , ce nombre peut être encore suffisant en ce qui concerne les plans de réflexions correspondant aux distances latérales entre les chaînes, puisque chaque micelle contient un nombre relativement élevé de molécules. Néanmoins, il arrive que vers 0,2 M, le nombre des micelles ordonnées est trop faible, même pour donner les interférences latérales.

Nous avons vu que les grands intervalles s'évanouissaient pour les concentrations inférieures à environ 0,6 M indiquant par là qu'au-dessous de cette concentration l'ordre, c'est-à-dire l'empilement des micelles, était moins bien marqué. Il est naturel de penser que cet empilement est fonction de la quantité d'eau qui peut baigner latéralement les micelles leur laissant une liberté plus ou moins grande dans leurs mouvements réciproques. Un calcul élémentaire, d'une conception peut-être simpliste, peut donner une indication inattendue. La diffraction des rayons X nous donne en effet la valeur de la grande période pour chaque concentration. Puisque nous connaissons l'épaisseur de la micelle elle-même (épaisseur des doubles feuillets dans le savon anhydre), nous pouvons en déduire, sans aucune hypothèse supplémentaire, l'épaisseur d'eau intercalée entre les micelles élémentaires empilées. Connaissant ainsi le volume d'eau localisé entre les feuillets et, d'autre part, la quantité totale d'eau contenue dans la solution, nous pouvons, par un simple calcul, déterminer, pour chaque concentration, le volume d'eau

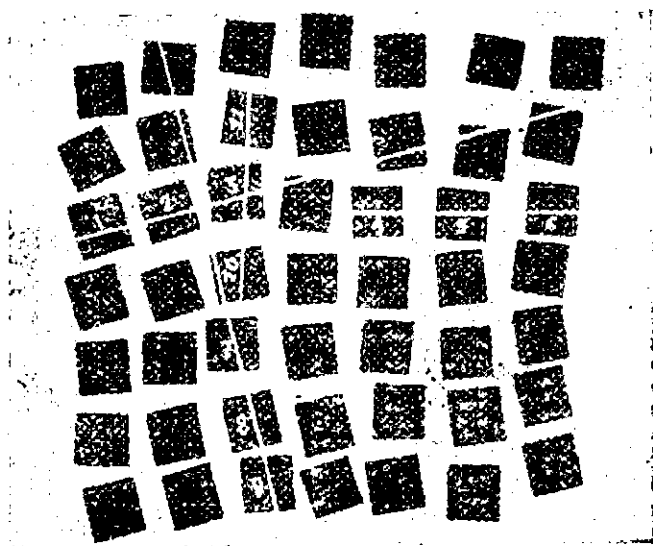


FIG. 6.

Ordre relatif à petite distance et désordre à grande distance. — Avec une tolérance maximum arbitrairement imposée, les micelles 1, 2, 3, peuvent être considérées comme alignées. Celles qui sont plus éloignées sont de plus en plus désordonnées par rapport à ces trois, mais, relativement à l'une quelconque d'entre elles, la micelle 5 par exemple, les voisines immédiates 4 et 6 peuvent tout aussi bien être considérées comme ordonnées. Il en est de même de 7, 8, 9 et de 10, 3, 11. On comparera avec le cas d'un milieu parfaitement cristallisé, où l'ordre se poursuit à grande distance, qu'illustre la figure 9. L'exiguité de la figure nous oblige à ne considérer comme ordonnées que les micelles immédiatement voisines d'une micelle donnée; en réalité l'ordre relatif doit se poursuivre plus loin. De même, il faut transposer le problème du plan dans l'espace à trois dimensions.

disposé latéralement autour des différentes micelles, c'est-à-dire calculer la distance latérale moyenne entre les différentes piles de micelles élémentaires.

Ce calcul, effectué pour chacune des concentrations étudiées par Stauff, montre que la disparition du grand intervalle correspond au domaine des concentrations où l'espace qui sépare latéralement les micelles est du même ordre de grandeur que leur diamètre. Prenons un exemple. Pour le tétradécyl-sulfate de Na l'apparition de l'empilement se produit vers 20 0/0; à cette concentration la grande période est d'environ 65 Å et correspond par suite à une épaisseur d'eau de 25 Å entre les feuillets, puisque les micelles élémentaires ont une épaisseur de 40 Å. Quel que soit alors le diamètre des micelles, le calcul simpliste précédent conduit à la conclusion que la distance latérale moyenne entre les micelles est approximativement égale aux 2/3 du diamètre de la micelle (*). De sorte que les différents disques superposés ne peuvent pas, au-dessus de cette concentration, quitter facilement la pile, du fait d'une espèce d'empêchement stérique: pour parler par image, la colonne que constitue l'empilement des petites micelles n'a pas la place de s'écrouler.

De notre point de vue, la seule particule ayant une existence définie est donc la micelle élémentaire formée par l'accolement de deux couches de molécules (fig. 5). Comme elle persiste aux concentrations où toute interférence a disparu, on peut la confondre avec ce que l'on a appelé « petite micelle ». Toutefois nous insistons sur sa forme aplatie par opposition à la représentation sphérique envisagée par Hartley.

Et ceci se justifie. En effet, ainsi que nous le verrons, le point de Krafft correspond au passage de l'état solide à l'état smectique (liquide *anisotrope*). La fusion proprement dite donnant naissance à un véritable liquide *isotrope* ne se produit qu'à une température plus élevée. Il s'agit bien entendu de l'état moléculaire à l'intérieur de la micelle et ceci indépendamment de l'état de la solution qui, suivant la concentration micellaire, peut être optiquement isotrope ou anisotrope par suite de l'arrangement relatif des micelles.

On comprendrait, dès lors, qu'étant constituées d'une phase smectique, liquide anisotrope, la forme d'équilibre des micelles ne soit pas la sphère, comme ce serait le cas pour des gouttelettes d'un liquide ordinaire isotrope, d'autant plus que l'une des formes d'équilibre des liquides smectiques est justement la forme plane (gouttes à gradins de Grandjean).

Passage de la dispersion moléculaire à la solution micellaire. Dimensions de la micelle.

Par quel mécanisme se fait la transition de l'état de molécules libres en solution à l'état de molécules rassemblées en micelles? On peut envisager une couche monomoléculaire formée à la surface de l'eau (fig. 7 a) comme une micelle infiniment grande. En effet, les molécules s'y trouvent dans les mêmes conditions que dans la micelle (fig. 7 b), leurs groupements polaires baignés dans les deux cas par l'eau et leurs chaînes paraffiniques dissimulées à l'intérieur: l'intérieur pour la couche monomoléculaire étant constitué par le côté supérieur tourné vers l'air. Les actions latérales entre chaînes sont les mêmes dans les deux cas. Or, une solution de savon donne, par adsorption, une couche monomoléculaire à sa surface libre. L'existence de cette couche a un sens statistique: à chaque instant des molécules venant de l'intérieur de la solution par l'effet de l'agitation thermique, frappent la surface libre, s'y rangent, s'orientent, mais n'y demeurent qu'un temps plus ou moins long, car elles ont tendance à se dissoudre et, à chaque instant, un certain nombre d'entre elles quittent la surface pour rentrer au sein de la solution. Mais alors que le nombre de molécules venant de l'intérieur ne dépend que de la concentration de la solution et reste par suite constant, le nombre de molécules quittant la surface est d'autant plus grand que la concentration superficielle est elle-même plus grande. L'équilibre est atteint lorsque le nombre de molécules quittant la surface est compensé par le nombre de celles qui, dans le même temps, viennent l'enrichir de l'intérieur. En fait, le nombre des molécules se dissolvant n'est pas simplement proportionnel au nombre de celles qui sont présentes à la surface, car la vie moyenne de chaque molécule à la surface dépend de la concentration superficielle de la couche (14); mais, en définitive, la concentration superficielle à l'équilibre est fonction de la concentration de la solution.

On constate expérimentalement qu'au voisinage de la concentration du point I, la densité superficielle correspond à un état condensé de la couche d'adsorption.

(*) Si, pour fixer les idées, on admet qu'il y a une trentaine de chaînes paraffiniques dans chaque feuillet, le diamètre de chaque micelle sera d'environ 30 Å et pour la concentration envisagée l'espace latéral moyen sera de l'ordre de 20 Å.

Celle-ci ne peut plus s'enrichir à partir de ce moment puisque les molécules sont incapables de s'y resserrer davantage et que tout nouvel apport entraîne une

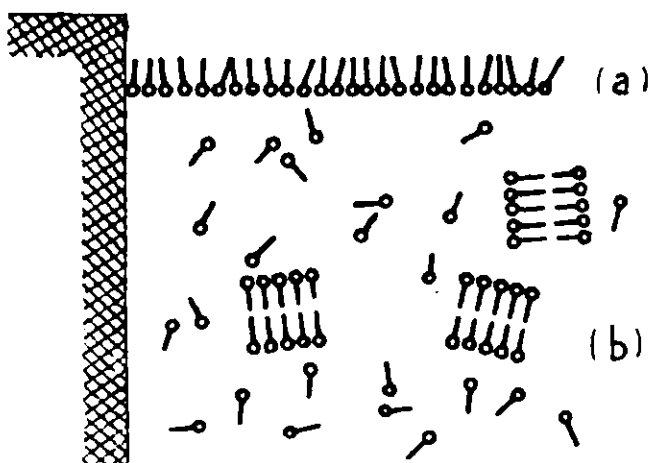


FIG. 7.

Les molécules constituant la couche superficielle de la solution sont représentées en (a). Celles organisées en micelles, en (b). La couche et les micelles sont alimentées par les molécules libres.

tendance plus grande au départ : la couche est saturée. Il suffit de se reporter aux courbes des tensions superficielles en fonction de la concentration des solutions de savon (fig. 8) pour constater qu'en effet le minimum est atteint à la concentration I ($M/100$ à $M/1000$ suivant le savon et suivant la température), alors que le minimum de la conductibilité et des autres propriétés se produit, ainsi qu'on le voit sur la même figure, à la concentration II (environ $M/10$) : pour la concentration I, la surface est définitivement constituée. Si donc nous envisageons la couche monomoléculaire d'adsorption comme une micelle unique occupant toute la surface, nous pouvons dire que c'est par elle que prend naissance la *première micelle* de la solution. A partir du moment où un nouvel apport de molécules, par accroissement de la concentration ne peut plus trouver de débouché vers la surface (étant donné que la couche qui s'y trouve est saturée) c'est dans le sein même de la solution qu'elles s'agglomèrent et qu'apparaissent les micelles.

Cette association en micelles ne se fait d'ailleurs pas suivant un processus nouveau, puisque dans chacune des couches qui constituent le double feuillet de la micelle élémentaire, les molécules se trouvent, ainsi que nous l'avons dit, dans les mêmes conditions que dans la couche monomoléculaire d'adsorption : deux couches s'adsorbent mutuellement l'une sur l'autre, leurs groupements polaires étant baignés par l'eau comme ceux de la couche qui se trouve à la surface libre (fig 7). Tout va donc se passer comme dans un équilibre de deux phases, c'est-à-dire comme pour la condensation d'une vapeur où, tant que la condensation se poursuit, la phase dispersée conserve la même pression saturante, c'est-à-dire la même concentration. Ici, tant que se fera la transformation de la solution vraie à la solution micellaire, la concentration des molécules libres restera constante. Ainsi, bien que le nombre de micelles croisse de plus en plus avec la concentration, la solution contiendra toujours, par exemple, $M/1000$ de savon à l'état de molécules libres ; de sorte qu'arrivé à la région de transformation II, correspondant à une concentration totale d'environ $M/10$, $1/100$ seulement des molécules se trouveront à l'état libre.

Qu'est-ce qui limite les dimensions de la micelle élémentaire ? C'est là une question de compromis entre cohésion et affinité. Le nombre de molécules rassemblées dans la micelle est tel que si quelques-unes de celles-ci la quittaient, les dimensions des faces polaires s'en trouveraient réduites. Il s'en suivrait une diminution de l'affinité pour l'eau alors que la cohésion latérale vis-à-vis d'autres micelles ou de molécules libres qui viendraient la rencontrer resterait la même : il y aurait tendance à la condensation, c'est-à-dire accroissement de la micelle. Si, au contraire, un plus grand nombre de molécules était associé, c'est l'affinité pour l'eau qui serait accrue et ceci entraînerait l'édifice à se dissoudre (pour les mêmes raisons qu'un solide ordinaire se dissout) : la grosse particule ainsi imaginée se disloquerait pour atteindre la taille optimum. Affinité et cohésion restant constantes à une température donnée, nous déduirons que la dimension des micelles ne doit pas varier beaucoup avec la concentration. Toutefois si la cohésion ne varie pas, l'affinité, elle, décroît avec la concentration (c'est ce qui explique la saturation dans les cas des solutions ordinaires) ; par suite les micelles auraient tendance à se développer lorsque la concentration croît. Lorsque celle-ci devient de plus en plus importante,

les doubles feuillets se développent donc de plus en plus latéralement et tendent vers la structure des lames de Perrin. Par ailleurs, lorsque la température s'élève,

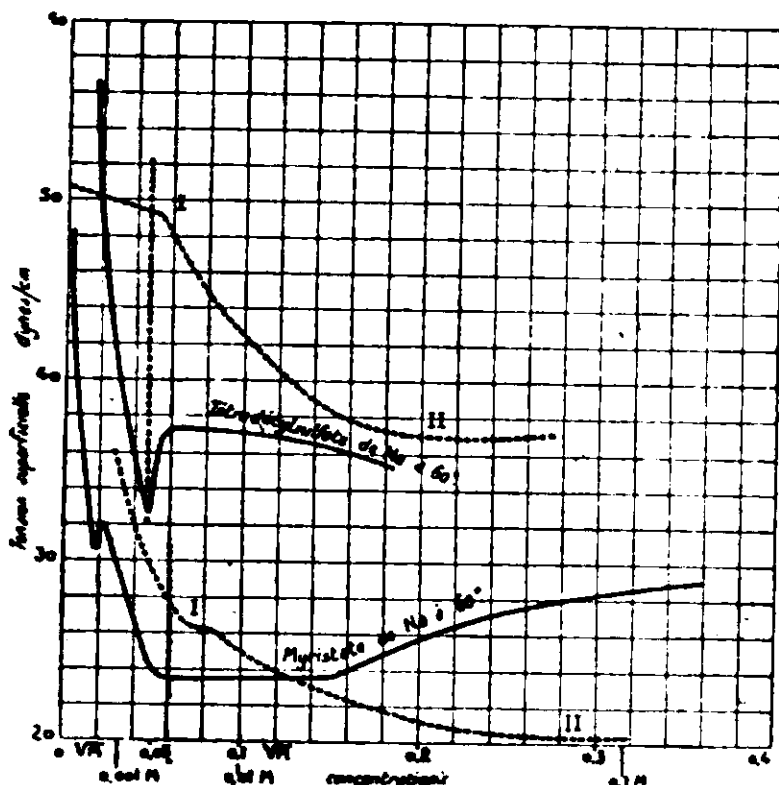


FIG. 8.

Variation de la tension superficielle des solutions de Myristate de Na (9 bis) et de Tétracylsulfate de Na (9) en fonction de la concentration (exprimée en $\sqrt{M}$). Les courbes pointillées reproduisent, pour être comparées, celles de la figure 2 relatives à la conductibilité. On voit que le minimum de la tension superficielle est atteint, dans les deux cas, avant la concentration du point critique de la formation des micelles (I). Toutes les courbes ont été établies pour la température de 60°.

la cohésion décroît et l'affinité croît; autrement dit, les deux actions s'ajoutent pour entraîner la formation de micelles de plus en plus petites. On conçoit qu'à la limite on puisse atteindre une température pour laquelle, à des concentrations relativement élevées, tout le savon est dispersé à l'état moléculaire. Cette température est d'ailleurs fonction du poids moléculaire de l'acide gras, puisque la cohésion est d'autant plus faible que la chaîne moléculaire est plus courte. Ceci expliquerait le fait que la structure colloïdale, c'est-à-dire la constitution micellaire, ne fait son apparition que pour les termes supérieurs à l'acide caproïque (C_6) (15).

Structure des phases concentrées.

Nous avons vu qu'à partir d'une certaine concentration, le nombre de micelles devenait tel qu'il n'y avait plus assez de molécules d'eau pour les tenir suffisamment éloignées et indépendantes les unes des autres et qu'alors apparaissait un certain ordre qui, à faible distance autour de chaque micelle, était l'équivalent d'une association d'un certain nombre de particules en un édifice plus ou moins grand, celui-ci n'ayant qu'un sens statistique. Mais l'ensemble reste encore optiquement isotrope, puisqu'il comprend un très grand nombre de ces édifices orientés dans toutes les directions possible et que chacun d'eux est trop petit pour se comporter comme un milieu anisotrope.

Mais à mesure que la concentration en savon croît, les micelles élémentaires étant plus proches deviennent de moins en moins indépendantes et l'ordre se maintient suffisamment loin pour que la solution devienne anisotrope. En se rapportant aux chiffres expérimentaux de Stauff et calculant la quantité d'eau comprise entre les feuillets, on s'aperçoit que celle-ci se rapproche de plus en plus de la presque totalité de l'eau existant dans la solution. On est donc obligé d'admettre qu'il existe de moins en moins d'eau latéralement entre les micelles. Tout se passe comme si les feuillets prenaient des dimensions beaucoup plus grandes. On pourrait ainsi arriver à concevoir des feuillets d'une seule venue, à dimensions macroscopiques, entre

lesquels ne subsistent plus que quelques couches de molécules d'eau. Ceci peut d'ailleurs se déduire, aussi bien d'un simple calcul à partir de la proportion d'eau présente, que de la détermination de l'épaisseur des feuillets par les rayons X. Ainsi en prenant le cas du laurate de Na, on trouve que, dans une solution à 70 0/0 de savon, il n'y a place entre les feuillets que pour une seule couche de molécules d'eau intercalée. A 35 0/0 il n'y a encore que 3 à 4 couches et il faut arriver aux environs de 10 0/0 pour avoir 8 couches.

C'est aux environs de 20 0/0 qu'apparaît la première phase anisotrope appelée *middle soap*. En effectuant le calcul simple auquel nous faisons allusion plus haut, on s'aperçoit, qu'indépendamment du diamètre que peut avoir la micelle, la distance latérale moyenne entre micelles est, pour cette concentration, du même ordre de grandeur que le diamètre du disque micellaire. On pourrait donc dire d'une façon imagée, qu'au-dessus de cette concentration, les espèces de colonnes représentant les « grandes micelles » n'ont pas la place pour s'écrouler et s'éparpiller, du fait que les différents disques superposés ne peuvent quitter facilement la pile par un espèce d'empêchement stérique (fig. 9).

Il faut s'attendre à ce que les propriétés de la solution varient brusquement lorsqu'on arrive dans le domaine des fortes concentrations. En effet, alors que pour des épaisseurs d'eau intercalées, constituées d'un nombre suffisamment grand de couches les changements produits par l'addition ou la soustraction d'une couche ne peuvent être que continus, il n'en est plus de même lorsque l'on passe, par exemple, d'une seule couche de molécules d'eau intercalée entre les micelles, à deux ou de deux à trois. Dans ce cas, la structure particulière des premières strates d'eau intervient certainement pour influencer la structure de l'ensemble. Cela permettrait d'interpréter les propriétés différentes ainsi que les transitions de la phase isotrope à la phase *middle* et de celle-ci au *neat soap*.

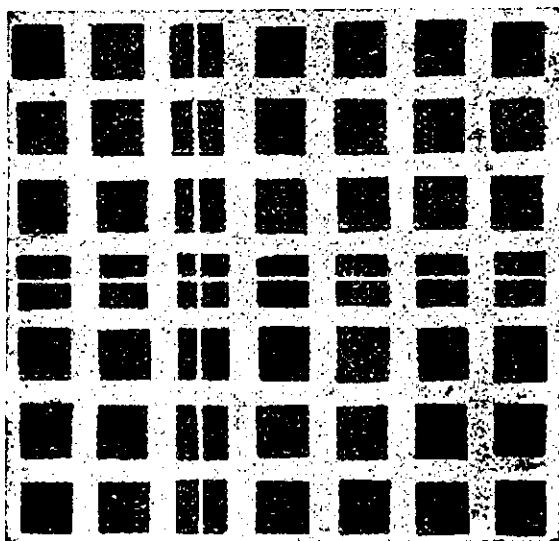


FIG. 9.

Ces changements de phase peuvent se produire par évaporation de l'eau de la solution, surtout s'il s'agit de bulles de savon où le volume du liquide est négligeable par rapport à la surface. On connaît les très belles expériences de Jean Perrin (16) sur la stratification des lames de savon. Avec le temps ces lames évoluent et apparaît brusquement une superposition de feuillets colorés par les phénomènes d'interférence. Ces feuillets ont des contours parfaitement arrondis et cette constatation, ainsi que d'autres considérations, avait amené Perrin à conclure qu'elles correspondaient certainement à une phase liquide. Après tout ce que nous venons de dire, il est facile de comprendre que ces fameuses stratifications représentent la superposition des couches de micelles élémentaires telles que nous les avons définies; micelles qui se trouveraient accolées côte à côte en des plans continus. Ceci est d'ailleurs tout à fait en accord avec les résultats de Perrin qui, ayant déterminé l'épaisseur du feuillet élémentaire de ses lames stratifiées, avait trouvé qu'elle correspondait à la double hauteur de la molécule d'acide oléique. On peut dire que les expériences de Perrin ont donné une vision directe de la structure feuilletée des solutions de savon. En ce qui concerne l'évolution de la lame au cours du temps, évolution due certainement à la concentration par évaporation de l'eau, nous ne pourrions mieux faire que de citer Perrin :

L'amincissement se produit, on voit un instant apparaître les colorations à graduations continues des bulles de savon; puis il semble que la lame frissonne; du liquide se ramasse en divers points de la lame sous forme de globules...; en même temps, par une sorte de réarrangement paisible, mais général, les plages à teintes plates apparaissent dans toute la lame.

On trouve bien là les indices de la formation d'une phase nouvelle. Parmi les phases concentrées anisotropes, seuls le *middle soap* et le *neal soap* sont de véritables solutions colloïdales. Nous n'avons mentionné la phase dite « curd » que comme limite supérieure; elle correspond ainsi que nous l'avons vu à du savon anhydre et son étude ne rentre pas dans le cadre du présent article spécialement consacré aux solutions. Signalons simplement que le savon anhydre se présente sous différentes formes cristallographiques conditionnées par la température et le mode de cristallisation. Il existe en particulier une phase lamellaire anhydre mentionnée pour la première fois par Mc Bain (17) et qui fait son apparition particulièrement au sein des solutions de savon de potassium. Il s'agit dans ce cas de cristallites au même sens que ceux qui constituent les fibres des coagels.

Signification du point de Krafft.

Avant d'entreprendre l'étude de la gélification et de la coagulation, il est nécessaire de donner la signification du point de clarification de Krafft. La constance de la température à laquelle se produit cette transformation ainsi que son indépendance relative de la concentration indiquent qu'il s'agit d'un changement dans l'intérieur de la micelle. Il faut considérer dans le cristal des savons deux réseaux différents qui s'interpénètrent (fig. 3). D'une part, le réseau ionique constitué par l'ensemble des groupements COO^- et des ions Na^+ disposés sur des plans parallèles et auquel correspond le grand intervalle dont nous avons déjà parlé; d'autre part, le réseau paraffinique représenté par l'ensemble des chaînes hydrocarbonées des molécules. Ainsi que nous l'avons dit à plusieurs reprises, ces chaînes hydrocarbonées sont disposées parallèlement côte à côte, mais les distances latérales entre elles ne sont pas les mêmes dans les différentes directions.

Un plan parallèle aux strates coupe l'ensemble des chaînes paraffiniques suivant un réseau de points dont la maille élémentaire est un rectangle centré. Cela revient à dire que les molécules sont plantées par leur bout aux sommets et aux centres d'un carrelage de rectangles jointifs pavant le plan d'intersection envisagé (fig. 10). On voit ainsi qu'il existe suivant la direction deux intervalles différents pour la distance entre deux rangées de molécules voisines. Par contre, au cas où il n'existe qu'un seul intervalle, c'est-à-dire où la distance entre les rangées de molécules voisines est la même dans toutes les directions, correspond un réseau hexagonal centré (fig. 10 b).

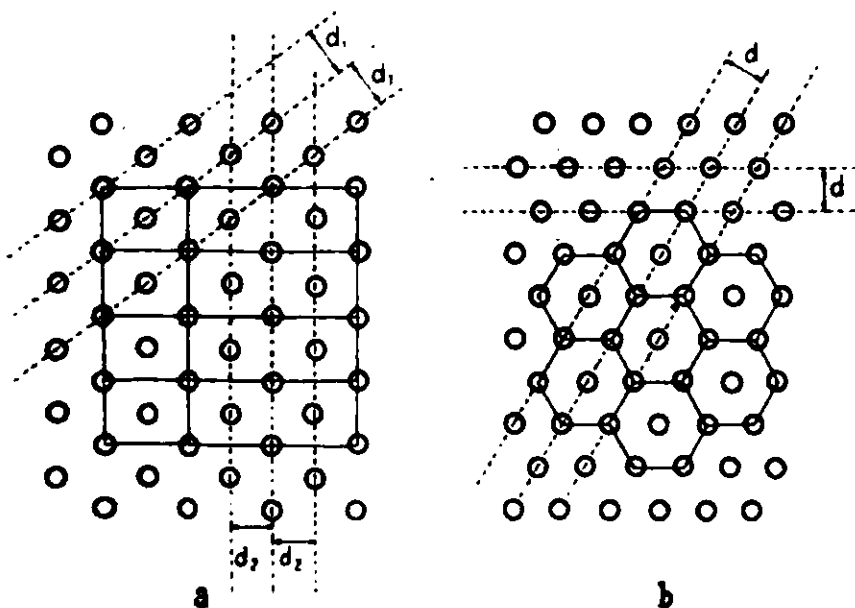


Fig. 10.

a) Réseau plan rectangulaire; il existe deux distances différentes entre une molécule et ses plus proches voisines. Il y correspond deux périodes latérales, d_1 et d_2 .

b) Réseau hexagonal centré; toutes les molécules immédiatement voisines d'une molécule donnée sont à égale distance de celle-ci. Il ne peut exister qu'une seule valeur pour d .

Bien que, d'une façon générale, la fusion apparaisse comme une discontinuité brusque à laquelle correspond une température précise, définie sans ambiguïté, on admet actuellement qu'avant d'atteindre le point de liquéfaction, les molécules du solide peuvent passer par des états intermédiaires. En particulier dans le cas des molécules allongées, celles-ci, sous l'action de l'agitation thermique, peuvent d'abord osciller autour de leur axe d'allongement, puis, avec l'élévation de température, subir même des rotations complètes. Ces oscillations et rotations ne peuvent se produire sans modifier la structure cristalline du solide. En effet, si les interactions, d'abord non isotropes, entre une molécule et ses voisines immédiates, se traduisent par un arrangement suivant un réseau rectangulaire, la rotation des chaînes autour de leur axe donne à chacune une symétrie de révolution, entraîne des interactions en moyenne égales, par suite des distances intermoléculaires égales dans toutes les directions et impose l'arrangement des molécules dans un réseau hexagonal centré.

Pour certaines substances il existe même des états intermédiaires fluides cristallisés (cristaux liquides de Lehmann) entre l'état de liquide ordinaire et l'état solide. Un de ces états, qui nous intéresse particulièrement, l'état smectique, se caractérise par la persistance d'une période cristalline dans une seule direction de l'espace (contrairement au solide cristallisé dans lequel on peut toujours définir trois périodes dans trois directions rectangulaires), en ce sens que les molécules sont disposées en couches sur une série de feuillets parallèles équidistants. Dans chacun de ces feuillets les molécules sont orientées sans périodicité particulière. On a pu dire qu'un corps dans l'état smectique n'était cristallisé ou solide que dans une seule direction. De tels liquides ne donnent pas des gouttes sphériques, puisque les actions des forces de cohésion ne sont pas équivalentes dans toutes les directions, mais peuvent dans certains cas se disposer en gouttes à gradins (gouttes de Grandjean). C'est à cela que nous avons fait allusion dans notre interprétation de la forme plane des micelles des solutions de savon.

Lawrence avait suggéré (4) que le point de Krafft devait être considéré comme correspondant au premier stade dans la libération progressive des molécules avant d'atteindre la fusion complète, identifiant même le nouvel état avec la phase smectique. Les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus par Stauff confirment ce point de vue. En effet, suivant que les solutions de savon sont étudiées à 20° ou 75°, on observe sur les diagrammes soit deux petits intervalles correspondant à deux séries de distances latérales entre les chaînes, soit un unique intervalle dont la valeur est intermédiaire entre celle des deux précédents. Or à 20° on se trouve nettement au-dessous et à 75°, au-dessus de la température de Krafft. Nous pouvons donc dire que *le point de Krafft correspond au passage de l'état cristallisé solide à un état, si ce n'est smectique, du moins ne présentant plus le même arrangement rigide des molécules à l'intérieur des feuillets.*

Remarquons que le savon anhydre ne présente pas de transformation aussi marquée lorsqu'on atteint la température du point de Krafft. C'est que dans ce cas les groupements polaires ne sont pas au contact de l'eau. La transformation qui se produit dans l'état de solution micellaire doit être rapprochée de ce que nous savons à propos des couches monomoléculaires de corps gras, étalées à la surface de l'eau. La température de fusion des acides gras étalés en couches monomoléculaires est de beaucoup inférieure à celle de la substance cristallisée (18). Cela se conçoit aisément si l'on ne perd pas de vue que la fusion de ces corps gras correspond au relâchement aussi bien du réseau paraffinique (liaison entre les chaînes) qu'à celui du réseau ionique (liaison entre les COO Na) et que, dans la couche monomoléculaire, le réseau ionique est inexistant puisque les groupements COO, directement en contact avec l'eau, n'ont pas de correspondants opposés. Dès lors, la couche monomoléculaire, cristal développé suivant le réseau paraffinique seul, se liquéfie dès que seule la cohésion entre chaînes est rompue. D'ailleurs à l'action de l'agitation thermique, qui en s'élevant annule progressivement les forces de cohésion, vient s'ajouter la répulsion latérale entre les groupements polaires des molécules voisines puisque ceux-ci sont ionisés et possèdent des charges de même signe. On comprend dès lors que la température de fusion, dépendant de cette répulsion supplémentaire, varie avec la nature et la concentration de l'atmosphère ionique répartie autour des groupements polaires. (Dans un langage ancien nous parlerions du degré d'ionisation des groupements COO Na.) Suivant donc que la couche monomoléculaire est étalée sur l'eau contenant des ions Na⁺ ou K⁺, le point de fusion sera différent, mais en tout cas de beaucoup inférieur au point de fusion de l'acide gras normalement développé suivant les trois directions. Dans la micelle des solutions de savon chacun des deux feuillets de molécules, avec tous ses groupes polaires au contact de l'eau, s'identifie avec la couche monomoléculaire étalée à la surface de l'eau (fig. 7). Néanmoins, les groupes CH₃ de l'autre extrémité des molécules au lieu d'être libres au contact de l'air sont accolés aux groupes semblables de la couche placée au-dessus. Il n'est donc pas étonnant que la température de libération des chaînes soit différente de celle que l'on mesure

dans les couches monomoléculaires, tout en étant cependant bien inférieure à celle du savon anhydre. C'est là encore une présomption en faveur de la structure toujours lamellaire de la micelle dans tous les domaines de la concentration.

Pour nous résumer et fixer les idées, nous dirons que le point de Krafft correspond à la température de libération des chaînes. Celles-ci entrant en rotation, aucune cristallisation n'est possible dans la direction latérale des chaînes moléculaires, mais, du fait de la persistance des forces de cohésion, les molécules ne jouissent pas encore d'un degré de liberté aussi poussée que dans un liquide isotrope et se trouvent rassemblées dans chaque micelle sous forme d'une goutte plate. Dès que l'on se trouve au-dessous du point de Krafft, les chaînes figées dans le réseau paraffinique peuvent cristalliser et les micelles s'accoler et se développer latéralement.

Mécanisme de la gélification et de la coagulation.

La propriété caractéristique fondamentale d'un gel est sa rigidité. Il n'est pas superflu d'insister ici sur les différences entre rigidité et viscosité, car on confond très fréquemment ces deux propriétés. La glycérine, liquide très visqueux, est dépourvue de rigidité; par contre, une solution à 0,05 0/0 de gélose, quoique mobile comme de l'eau, comporte une certaine rigidité. Dans un liquide visqueux, la moindre force est capable de provoquer une déformation permanente, tandis que dans un liquide rigide la déformation disparaît avec la cause qui l'a provoqué, pourvu, bien entendu, que l'on ne dépasse pas sa limite élastique (19). La viscosité d'une solution peut s'interpréter en faisant intervenir les dimensions plus ou moins grandes des molécules ou des micelles de la substance dissoute, mais la rigidité implique l'existence d'un véritable édifice, enchevêtrement ou échafaudage de l'ensemble des molécules mises en solution.

On sait depuis longtemps, qu'à l'apparition de la rigidité près, la gélification des solutions de savon conserve toutes les propriétés de la phase dont on est parti. C'est ainsi que la tension de vapeur, la conductibilité électrique, le coefficient osmotique et la transparence optique sont conservés. De plus, d'une façon générale

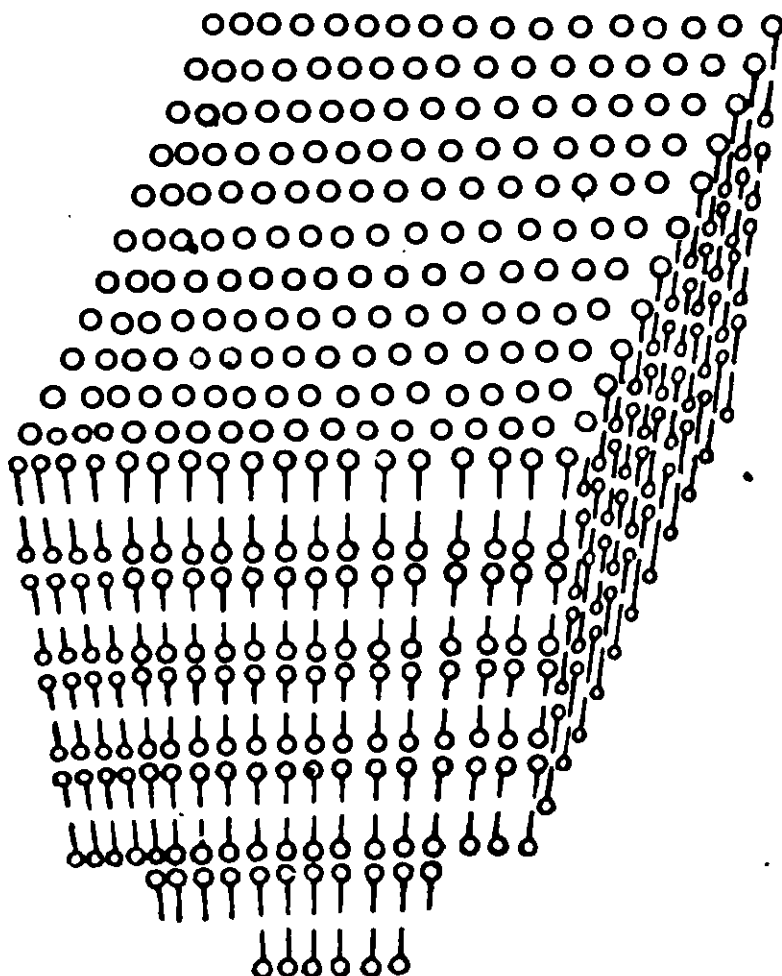


FIG. 11.

Structure des fibres de «Curd», d'après Thlessen et Spsychalski.

est conservée l'isotropie ou l'anisotropie optique de la solution initiale plus ou moins concentrée.

Les renseignements sur la structure intime du gel sont peu précis. La rigidité semble indiquer l'existence d'un véritable échafaudage qui n'est compatible qu'avec une forme allongée ou en tout cas très anisométrique des particules.

Thiessen (20) a étudié la biréfringence à l'écoulement qui apparaît dans les solutions d'oléate de Na. Cette double réfraction s'accroît rapidement au cours du temps semblant indiquer que les particules vont en s'allongeant pendant la phase qui précède la prise en masse. Par ailleurs la transformation solution-gel se fait avec dégagement de chaleur comme au cours d'une cristallisation; il y a donc en tout cas apparition d'un ordre supérieur par suite d'un réarrangement. Tout ce que nous venons de dire concerne le gel, phase métastable; le stade final de coagel est trouble, son examen ultramicroscopique y laisse apparaître un feutrage de fins cristallites. Les fibres de coagel ont été étudiées par les rayons X par Thiessen et Szychalski (21). Elles ont une structure cristalline identique à celle du savon anhydre: grande période correspondant à la hauteur de deux molécules placées bout à bout, deux petites périodes correspondant aux distances latérales entre les chaînes paraffiniques. La figure 12 dessinée d'après le mémoire de ces deux auteurs montre que la plus grande face des cristallites contient exclusivement des groupements COO Na alors que les faces latérales moins développées, contiennent les chaînes paraffiniques. Les groupes CH₃, entre lesquels apparaissent de place en place les groupes COO Na sont dissimulés à l'intérieur du cristal.

D'après le diagramme de la figure 1, lors de la coagulation, la démixtion se fait entre les cristaux de *curd* d'une part et la solution isotrope très diluée d'autre part. En fait, la cristallisation s'opère avec d'autant plus de lenteur que le milieu est très visqueux; de sorte que le coagel contient toujours une grande proportion de gel dans lequel se trouve pris l'entrelac cristallin constitué par la phase *curd*.

C'est l'enchevêtrement de ces cristallites qui accroît la rigidité de l'ensemble du coagulat et qui est la cause de son apparence trouble.

L'un d'entre nous (22) a montré que la micelle élémentaire telle que nous l'avons définie permet de représenter la structure du gel et de rendre compte du mécanisme qui préside à la transition de la solution colloïdale au coagel, en passant par la phase métastable de gel. Il faut en même temps mettre à profit la notion des deux réseaux ioniques et paraffiniques qui s'interpénètrent dans les cristaux des corps gras. L'édifice cristallin qui apparaît dans le coagel (*curd*) ne peut évidemment se constituer qu'à partir des micelles, autant par empilement sur les grandes faces polaires que par accollement sur les faces latérales paraffiniques. Le cristallite schématisé par la figure 12 contient un grand nombre de micelles empilées et accolées latéralement. La micelle élémentaire par ses deux grandes faces constitue un germe du réseau ionique, alors que considérée latéralement, elle représente une amorce du réseau paraffinique ou homopolaire. On conçoit dès lors que des différences, beaucoup plus marquées qu'avec les cristaux ordinaires, se fassent sentir dans la vitesse de croissance des différentes faces, à tel point que le réseau paraffinique puisse être entièrement édifié et les faces polaires rester encore en

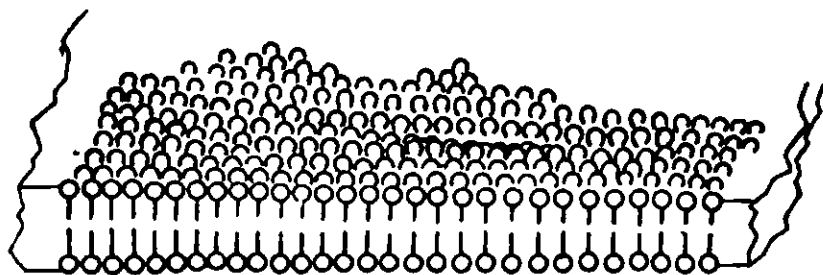


FIG. 12.

Structure des rubans de gel. Cristallisation suivant deux directions seulement, l'une étant plus favorisée que l'autre.

sursaturation: le cristal n'est alors développé que suivant deux dimensions. De plus, les faces latérales étroites de la micelle ne sont pas équivalentes entre elles, puisque les chaînes paraffiniques y sont rangées suivant l'un ou l'autre des deux petits intervalles du réseau paraffinique; on prévoit ainsi que le double feuillet puisse comporter une direction de croissance plus rapide et que le développement donne naissance à des rubans plutôt qu'à des feuillets (fig. 13). On comprend que ce développement latéral par cristallisation ne puisse se faire qu'à partir du moment où les chaînes paraffiniques sont figées dans leur réseau, c'est-à-dire, lorsque la température est inférieure au point de Krafft. Nous pouvons dès lors interpréter les différentes propriétés du gel. L'enchevêtrement des rubans, microcristaux à deux dimensions, doit être responsable de la prise en masse. L'accroissement de

la double réfraction à l'écoulement, pendant le temps qui précède la prise en masse, alors que la conductibilité ne varie pas, avait amené Thiessen à la conclusion que les micelles s'accroient par leurs faces latérales et qu'ainsi le nombre total des groupes polaires superficiels ne variait pas sensiblement. Rappelons cependant que, pour Thiessen, les micelles initiales sont déjà constituées par l'empilement d'un grand nombre de doubles feuillettes, analogues aux micro-cristaux de coagel dont il avait déterminé la structure avec Szychalski. Pour nous, cette remarque prend une signification encore plus grande, du fait que le réseau paraffinique seul s'est développé et que le nombre des groupes ionisés en contact avec l'eau peut d'autant moins varier qu'il est, et reste toujours, égal au nombre total des groupes polaires de l'acide gras, aucun de ceux-ci n'étant dissimulé à l'intérieur de la micelle. On comprend aussi que pour un rayon lumineux traversant le milieu, les conditions sont exactement les mêmes que les micelles élémentaires soient séparées ou rassemblées latéralement; une différence ne pourrait s'observer que si le réseau ionique se formait par empilement sur les grandes faces polaires.

Le développement exclusif du réseau paraffinique dans le gel laisse le réseau ionique dans un état de sursaturation. La coagulation, qui suit au bout d'un temps plus ou moins long, correspond ainsi à la cessation du déséquilibre métastable par le développement après coup du cristal dans la troisième dimension, celle qui correspond à l'empilement suivant le réseau ionique. L'accolement des faces ioniques se fait au hasard des rencontres, soit des micelles élémentaires, soit des portions de ruban de gel. Ainsi apparaissent les micro-cristaux qui, par la forme même des éléments dont ils dérivent, ont la structure filamenteuse et feuilletée des fibres du coagel. Mais ces accolements ne se faisant que sur certaines portions des rubans de gel, on conçoit qu'entre les micro-cristaux se poursuivent des parties libres de rubans non accolées constituant des régions amorphes ayant conservé tous les caractères du gel. Une fois encore la structure des savons reproduit des faits connus pour d'autres colloïdes : on sait que dans les fibres de cellulose ou des kératines on est amené à envisager, d'une façon analogue, des régions ordonnées en cristallites entre lesquelles existent des régions amorphes parcourues par les prolongements non ordonnés des chaînes moléculaires engagées dans les micro-cristaux.

Conclusion. — Ainsi, grâce à la connaissance des structures moléculaires, il est possible d'expliquer et de prévoir à peu près toutes les particularités du comportement des savons qui, à première vue, ont pu paraître inexplicables. Nous avons montré le mécanisme du passage de la solution moléculaire à la solution colloïdale. Puis, la micelle, formée simplement d'un double feuillet de molécules, nous a permis de reconstituer toutes les phases isotropes et anisotropes des solutions de savon en faisant appel à des considérations sur l'ordre à petite et grande distance. En faisant varier l'épaisseur de la couche d'eau interposée entre les micelles nous avons abouti graduellement au dernier stade que représente le savon anhydre. Nous avons vu que l'état particulier que constitue le gel n'est en somme qu'une cristallisation suivant deux directions seulement par accolement latéral des micelles élémentaires alors que la coagulation correspond à l'édification cristalline par empilement ultérieur ou simultané des micelles suivant la troisième direction. Mais cette cristallisation n'est possible qu'à partir du moment où les molécules se trouvent fixées dans le réseau paraffinique de chaque micelle; ceci ne se produisant qu'au-dessous d'une certaine température définie par la nature du savon, le point de Krafft, dont nous avons relevé toute l'importance. Tant que l'on n'envisage pas cette transition fondamentale de l'état de *suspension micro-cristalline* à l'état de *solution colloïdale micellaire*, la plus grande confusion risque de demeurer dans les esprits. Les conclusions de certains travaux, par ailleurs très précis et méticuleux, perdent malheureusement tout sens du fait que cette notion fondamentale a été ignorée. C'est ainsi, par exemple, que l'on a été dérouté et que l'on a conclu à la complexité inextricable des faits en constatant que les solutions assez diluées de palmitate de potassium possèdent une viscosité anormale alors que celles d'oléate de potassium, aux mêmes concentrations, suivent la loi de Poiseuille. La raison en est tout simplement, qu'à la température ordinaire, la première de ces « solutions » de savon se trouve au-dessous et la seconde au-dessus du point de Krafft : l'une est un gel ou un coagel, l'autre une solution micellaire.

(1) J. W. Mc BAIN et C. S. SALMON, *J. Am. Chem. Soc.*, 1920, 42, 426.; J. W. Mc BAIN, L. H. LAZARUS et A. V. PITZER, *Z. Phys. Chem.*, 1930, A, 147, 87; J. W. Mc BAIN, R. D. VOLD et M. J. VOLD, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, 60, 1866; J. W. Mc BAIN, *Nature*, 1940, 146, 702. Les premiers articles de Mc Bain sur les savons remontent à 1912 et se trouvent pour la plupart dans le *J. Chem. Soc. de Londres*. Nous ne citons ici que les plus récents et les plus importants. Le second article cité contient une bibliographie assez complète. Le dernier résume le point de vue le plus récent de Mc Bain. — (2) LOTTERMOSER et coll., *Kolloid Beihefte*, 1937, 45, 253 et 303. — (3) HARTLEY, COLLIE et SAMIS, *Trans. Faraday Soc.*, 1936, 32, 795; HARTLEY, *Aqueous Solutions of paraffin-chain salts* (Hermann Éd., Paris, 1936). — (4) A. S. C. LAWRENCE, *Trans. Faraday Soc.*, 1935, 31, 189. — (5) BECKER

et JANKEL, *Z. Phys. Chem. A.*, 1921, 99, 267; P. KRISHNAMURTI, *Indian J. Phys.* 1929, 3, 307. — (6) F. KRAFFT et H. WIGLOW, *Berichte*, 1895, 22, 2566; F. KRAFFT, *Berichte*, 1899, 22, 1596. — (7) P. EK WALL, *Zell. Phys. Chem. A.*, 1932, 121, 195. — (8) LOTTERMOSER et PUSCHKE, *Kol. Zeit.*, 1933, 62, 175. — (9) LOTTERMOSER et FROTSCHER, *Kol. Zeit.*, 1933, 62, 303. — (9 bis) LOTTERMOSER et SCHLADITZ, *Kol. Zeit.*, 1933, 62, 295. — (10) HOWELL et ROBINSON, *Proc. Roy. Soc. A*, 1936, 196, 386. — (11) STAUFF, *Kol. Zeit.*, 1939, 29, 224. — (12) KIESSIG et PHILIPPOFF, *Natur Wiss.*, 1939, 27, 593. — (13) D. DERVICHIAN, *J. Chim. Phys.*, 1941, 22, 63 et *C. R.*, 1943, 217, 299. — (14) D. DERVICHIAN, *J. Chim. Phys.*, 1933, 20, 462. — (15) MAYER, SCHAEFFER et TERROINE, *C. R.*, 1908, 142, 484. — (16) J. PERRIN, *Ann. Phys.*, 1918, 10, 167. — (17) MC BAIN, dans *Alexander's Colloid Chemistry*, 1926, p. 137. — (18) D. DERVICHIAN, *J. Phys.*, 1939, 10, 333. — (19) J. DUCLAUX, *Traité de Chim. Phys.* (Herinann édit., Paris, 1934), chapitre III, Rigidité, p. 9. — (20) THIESSEN, *Zell. Phys. Chem.*, 1931, A. 122, 457. — (21) THIESSEN et SPYCHALSKI, *Zell. Phys. Chem.*, 1931, A. 150, 425. — (22) D. DERVICHIAN, *C. R.*, 1942, 217, 299.

LE SPECTRE HERTZIEN DES MOLECULES POLAIRES

Exposé d'actualité fait devant la Société Chimique de France le 12 Novembre 1943

par MM. Pierre GIRAUD et Paul ABADIE

Les spectres que reproduisent les figures ci-après se situent dans la région des fréquences hertziennes. Ils sont constitués par des courbes de dispersion représentant les variations de la constante diélectrique du milieu étudié en fonction de la fréquence hertzienne.

Nous avons aussi relevé des courbes d'absorption représentant les variations de l'absorption de l'onde électromagnétique par le milieu en fonction de cette fréquence.

On ne trouve dans la littérature que très peu de données expérimentales relatives à la dispersion et à l'absorption dans le hertzien. Et ces données se limitent le plus souvent à de courts segments de courbes de dispersion ou d'absorption.

Une des raisons de cette rareté des données expérimentales est que les régions de λ qui correspondent à la dispersion et à l'absorption sont pour de nombreuses molécules comprises entre un centimètre (ou quelques centimètres) et quelques mètres. Or c'est seulement dans ces dernières années que les radioélectriciens ont su produire par le moyen de magnétrons ou de tubes à modulation de vitesse d'électrons des ondes centimétriques entretenues.

Le problème de l'étude de la dispersion ne se trouve d'ailleurs pas résolu du fait qu'on dispose d'ondes centimétriques : il faut encore pour de telles longueurs d'ondes établir des méthodes de détermination précise de la C. D. et de l'absorption et cela n'a pas été la moindre difficulté de notre travail.

Mais à défaut d'expériences, on trouve dans la littérature des vues théoriques dont nous donnerons quelque idée.

Actuellement, on distingue parmi les molécules, celles dont les centres de gravité des charges positives et négatives ne coïncident pas ; de telles molécules ont un moment permanent — et celles dont les centres de gravité des charges de signe opposé coïncident et qui n'ont pas de moment permanent.

La méthode dont il sera question ne s'applique qu'aux premières. Mais c'est la très grande majorité.

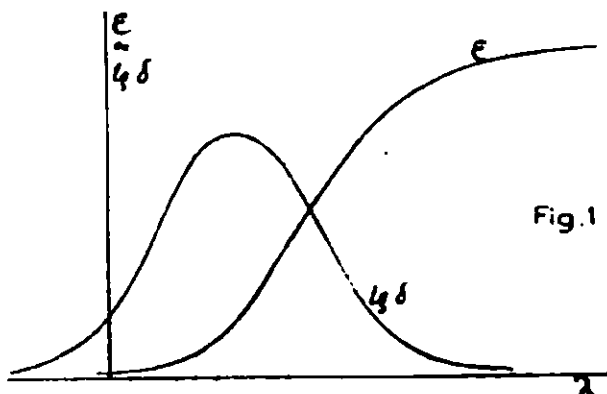
Si nous soumettons de telles molécules à l'action d'un champ électrique, les dipôles permanents tendront à s'orienter parallèlement au champ dans la mesure où l'agitation thermique ne contrariera pas cette orientation. Le milieu sera polarisé, et la valeur de sa C. D. mesurera son degré de polarisation. Cependant, on ne doit pas oublier qu'une fraction de la valeur de cette C. D. est imputable, non pas à la polarisation d'orientation, mais à la polarisation de déformation, c'est-à-dire au déplacement des atomes dans la molécule, et au déplacement des électrons à l'intérieur des atomes, sous l'action du champ. Mais dans cet exposé, quand nous parlerons de la C. D., nous entendrons la fraction la plus souvent très prépondérante, de la C. D. liée à la polarisation d'orientation, négligeant la fraction liée à la polarisation de déformation.

La théorie de la polarisation dipolaire de Debye attribue aux molécules dipôles qu'il suppose sphériques, une certaine inertie, caractérisée par un temps de relaxation qui est fonction — en outre de la viscosité du milieu — du volume de la molécule.

Si le champ électrique est alternatif — si c'est, par exemple, un champ de haute fréquence — l'inertie du dipôle s'opposera à ce que pour une trop grande valeur de cette fréquence, il suive les oscillations du champ ; il n'en aura pas le temps, peut-on dire.

C'est seulement à partir d'une fréquence assez basse qu'il commencera de la faire, son orientation dans le champ n'étant encore que partiellement atteinte. A mesure que diminuera la fréquence, cette orientation sera plus complètement atteinte, jusqu'à ce qu'elle le soit intégralement pour une fréquence encore plus basse. En outre, le déphasage entre le champ et la polarisation d'orientation qu'entraîne l'inertie du dipôle s'accompagne de pertes diélectriques, d'une absorption de l'énergie électro-magnétique par le milieu. Cette absorption part de 0, passe par un maximum et retombe à 0. La variation de la constante diélectrique et la variation de l'absorption de l'onde électromagnétique par le milieu en fonction de la fréquence, sont donc deux manifestations distinctes, mais étroitement solidaires, d'un même processus, à savoir l'orientation du dipôle dans le champ alternatif.

La figure 1 où la C. D. (la fraction de cette C. D. dépendant de la polarisation d'orientation) est portée en ordonnée ainsi que l'angle de pertes (absorption) et le logarithme des longueurs d'onde en abscisse, schématise cette représentation.



Nous avons dit que la théorie de Debye suppose des molécules sphériques.

En 1934, un important mémoire mathématique de Francis Perrin (*) étendant la théorie de la dispersion diélectrique en haute fréquence aux molécules de forme ellipsoïdale, prévoit pour de telles molécules 3 régions de dispersion et 3 temps de relaxation, alors que pour des molécules de forme sphérique, on n'a à faire, comme l'énonce la théorie de Debye, qu'à une région de dispersion et à un temps de relaxation dont la grandeur varie avec la position de la courbe de dispersion sur l'axe des abscisses.

Toutefois, si l'ellipsoïde est de révolution, c'est seulement à 2 régions de dispersion et à 2 temps de relaxation qu'on doit s'attendre. Un ellipsoïde pouvant être allongé comme un cigare ou aplati comme un disque, c'est, en passant de la sphère à l'ellipsoïde, une grande variété de forme qu'on peut schématiser. Mais il faudra, pour qu'on puisse atteindre ces formes, à partir des courbes expérimentales de dispersion, que les différences entre celles-ci soient assez marquées, quand on passe d'un modèle géométrique à l'autre.

Si elles se traduisent par de simples variations dans la pente d'une courbe de Debye, on ne saurait en faire état pour l'établissement d'une méthode spectrale. Sur la grandeur de ces différences, la théorie de Francis Perrin ne nous renseigne pas. Mais nous verrons tout à l'heure que ces différences — à en juger par les exemples que nous avons étudiés — sont fort importantes et ne laissent aucun doute sur le nombre de régions de dispersion.

Ce n'est d'ailleurs pas seulement du nombre de ces régions de dispersion que nous tiendrons compte pour parvenir à une représentation de la forme et de l'architecture de la molécule, mais de toutes les caractéristiques des courbes de dispersion.

Méthodes de mesures.

Avant d'aborder l'étude des spectres hertziens de quelques-unes des molécules que nous avons étudiées, nous indiquerons l'essentiel des méthodes de mesure auxquelles nous avons eu recours pour la détermination de la C. D. et de l'absorption en fonction de la longueur d'onde (λ).

Nous le ferons ici brièvement, la description des résultats étant davantage que la description des méthodes susceptible d'intéresser les chimistes.

Trois méthodes furent utilisées, différentes suivant les régions de (λ); leur recoupement donnant des résultats concordants.

Pour les ondes à partir de 3 mètres c'est la méthode de résonance, bien connue et décrite dans les traités, à laquelle nous eûmes recours.

Pour les ondes de 17 cm à 3 mètres, nous avons utilisé une méthode de fils de Lecher dérivée de la méthode connue sous le nom de deuxième méthode de Drude.

Deux fils de Lecher parallèles et de longueur variable sont constitués par deux tubes pleins coulisant dans deux tubes creux. Perpendiculairement à ce premier système est couplé un deuxième système portant à son extrémité un couple thermo-électrique relié à un galvanomètre. Le premier système court-circuité à une de ses extrémités est couplé à l'oscillateur de façon assez lâche, à l'autre extrémité il est fermé par le condensateur de mesures. Lorsque celui-ci est plein du liquide à étudier on constate que la déviation du galvanomètre passe par un maximum pour des positions du condensateur distantes de un demi λ . Si le liquide n'absorbe pas, la détermination de la C. D. se fait par comparaison avec d'autres liquides ne présentant aucune absorption. Si le liquide est absorbant la détermination est plus difficile. M. Abadie a eu l'idée d'utiliser la forme de la courbe donnée par

(*) *Journal de Physique et Radium*, 1934, 5, 497.

l'élongation du galvanomètre en fonction de l'allongement des fils de Lecher à partir d'une certaine origine. Il a appelé cette courbe en cloche courbe de résonance. Si on assimile le condensateur à une capacité c shuntée par une résistance r on peut, à partir du maximum de la courbe de résonance et de sa largeur, déterminer des quantités proportionnelles à c et r , connaissant c on passe par le moyen de liquides étalons à la valeur de r .

Pour les ondes allant de 2,5 cm à 17 cm nous avons utilisé le système d'ondes stationnaires produites par une ligne double à conducteurs coaxiaux contenant le liquide à étudier lorsqu'un piston mobile se déplace dans ce dernier. C'est une méthode analogue à la méthode connue sous le nom de première méthode de Drude. La courbe représentant les élongations du galvanomètre en fonction de la position du piston dans le liquide est une sinusoïde amortie. La distance des maxima donne la demi λ dans le liquide et la loi de décroissance de ces maxima permet de déterminer l'indice d'absorption à l'aide de certains termes correctifs. A partir de 17 cm le recouplement se fait avec la deuxième méthode de Drude, et c'est à 3 mètres que se fait le recouplement avec la méthode de résonance. Ces deux recouplements donnent des résultats très concordants.

Résultats expérimentaux.

C'est seulement quand nous avons été à même de relever des courbes entières de dispersion et d'absorption, au lieu de segments de courbes qu'on trouve dans la littérature, que nous avons compris qu'il y avait là les bases d'une méthode spectrale.

Bien que nous ayons en général relevé simultanément les courbes de dispersion et d'absorption, nous nous sommes basés le plus souvent, pour l'établissement des spectres hertiens des molécules cristalloïdes et leur interprétation, sur les données de la dispersion; pour cette seule raison que nos courbes de dispersion étaient généralement plus précises que nos courbes d'absorption. Cependant, lorsque les conditions expérimentales furent telles que c'étaient cette fois les courbes d'absorption qui présentaient le plus de précision, c'est elles que nous avons utilisées.

Voici la marche que nous avons suivie pour l'interprétation des spectres établis sur les données de la dispersion.

Tout d'abord, nous considérons le nombre des régions de dispersion. En ordonnée nous portons la valeur de la C. D. dépendant de la polarisation d'orientation, et en abscisse les logarithmes des λ . A une seule région de dispersion, correspond un modèle sphérique et à deux régions de dispersion correspond un modèle ellipsoïdal, l'ellipsoïde étant de révolution (fig. 2, 3, 4). A trois régions de dispersion correspond pond un ellipsoïde à trois axes inégaux (fig. 6, courbes II, III, IV).

A chaque région de dispersion correspond une modalité d'oscillations de la molécule. S'il n'existe qu'une seule région de dispersion, c'est-à-dire si la molécule est sphérique, il n'existe qu'une modalité d'oscillation consistant en une rotation de la molécule sur elle-même. S'il existe deux ou trois régions de dispersion, c'est-à-dire si la molécule est ellipsoïdale, il existe deux ou trois modalités d'oscillation suivant que l'ellipsoïde est de révolution ou qu'il a trois axes inégaux. Par exemple dans le cas d'un ellipsoïde de révolution allongé qui est le modèle géométrique des alcools en chaînes droites que nous étudierons d'abord, il existe deux modalités d'oscillation. D'une part une rotation de l'ellipsoïde sur lui-même autour du grand axe se rapportant comme nous le verrons à la première région de dispersion; d'autre part, les oscillations du grand axe de l'ellipsoïde correspondant à des déplacements dans un plan.

Nous devons en second lieu considérer la hauteur de chaque courbe délimitant chaque région de dispersion. Cette hauteur représente pour chaque modalité d'oscillation la grandeur de la C. D. liée à la polarisation d'orientation.

Or, en l'absence de bases théoriques sûres reliant la C. D. à la polarisation (les équations de Lorentz-Lorenz et de Debye ne peuvent être appliquées aux liquides sans beaucoup de réserve) on peut admettre comme conforme à l'expérience, que la C. D. liée à la polarisation d'orientation est proportionnelle au carré du moment permanent (μ^2).

Si la molécule est sphérique et qu'il n'y a qu'une région de dispersion, la hauteur de la courbe de dispersion sera donc proportionnelle au carré du moment permanent de la molécule.

Si la molécule est ellipsoïdale, la hauteur de chaque région de dispersion sera proportionnelle à une composante du carré du moment permanent suivant un axe de symétrie de l'ellipsoïde.

Dans le cas d'un ellipsoïde de révolution (qui est le modèle géométrique d'un monoalcool à chaîne droite), il devient alors facile de déterminer l'angle α que fait le moment permanent de la molécule, c'est-à-dire dans le cas d'un alcool primaire qui est celui que nous avons étudié, le groupement terminal CH_2OH , avec le grand axe de symétrie de l'ellipsoïde.

Il suffit de porter suivant le grand axe et suivant le petit axe des grandeurs qui sont entre elles comme chaque hauteur de chaque région de dispersion et on a aussitôt $l\alpha$ et σ .

Enfin il y a lieu de considérer pour chaque région de dispersion et par conséquent pour chaque modalité d'oscillation un temps de relaxation et un coefficient de frottement. Nous aurons ainsi trois temps de relaxation τ_1 , τ_2 et τ_3 , se succédant par ordre de grandeur. Le plus petit correspond à la première région de dispersion et il doit être rapporté à l'oscillation de moindre frottement; le plus grand τ_3 correspond à la troisième région de dispersion et il doit être rapporté à l'oscillation de plus grand frottement. Le rapport de deux temps de relaxation consécutifs est égal au rapport des longueurs d'onde correspondant aux demi-hauteurs de deux régions de dispersion consécutives. Pour un ellipsoïde de révolution qui est le modèle géométrique d'un alcool en chaîne droite le rapport $\frac{\tau_3}{\tau_1}$ nous renseignera aussitôt sur la longueur de la chaîne carbonée.

En effet, ce rapport croît comme le coefficient de frottement des oscillations du grand axe de l'ellipsoïde, ce coefficient croissant lui-même avec la longueur de l'ellipsoïde.

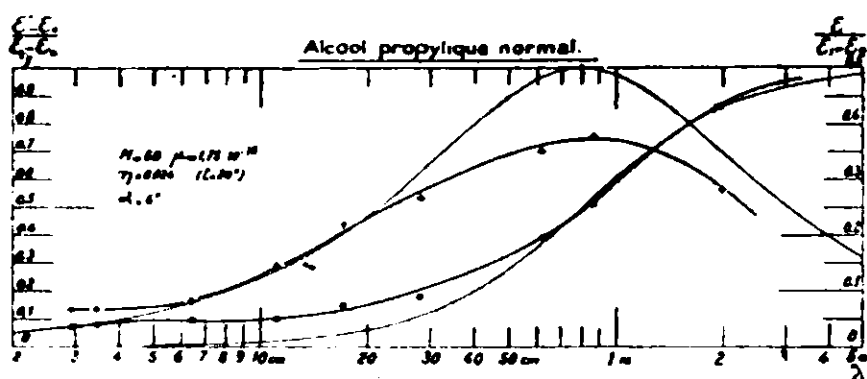


Fig. 2.

La figure 2 représente le spectre de l'alcool propylique à 20°, nous avons relevé simultanément sa courbe de dispersion (en gros trait) qui comprend en réalité deux courbes de dispersion et sa courbe d'absorption également en gros trait. (Nous verrons tout à l'heure ce que représentent les courbes en traits fins).

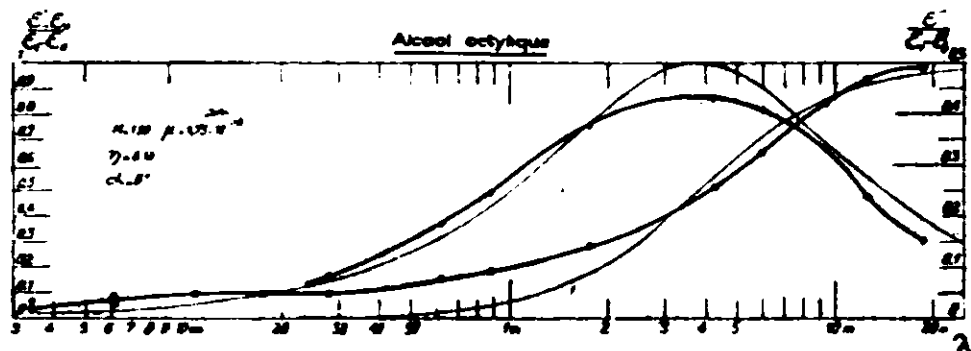


Fig. 3.

La figure 3 représente le spectre de l'alcool octylique. Par rapport à l'alcool propylique les régions de dispersion et d'absorption sont déplacées vers les grands λ ; alors que nous n'avions que le segment terminal de la première courbe de dispersion de l'alcool propylique, nous avons ici presque entièrement cette première courbe de dispersion.

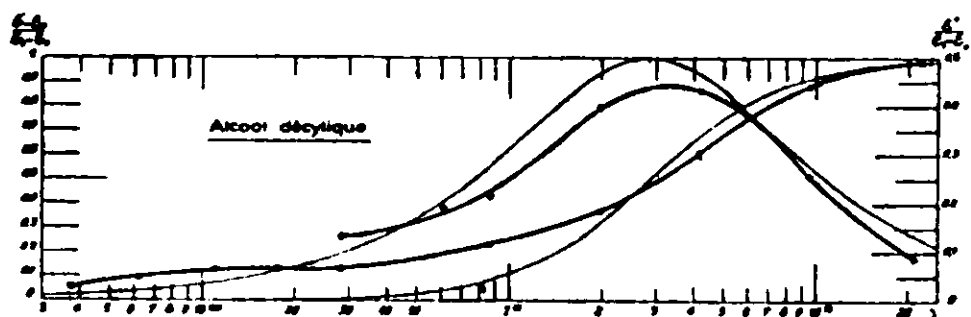


Fig. 4.

La figure 4 représente le spectre de l'alcool décyclique déplacé encore davantage vers les grands λ . En considérant à la fois l'absorption et la dispersion, il apparaît que ces courbes présentent un air de famille particulier aux alcools en chaînes droites.

Nous allons maintenant analyser un de ces spectres, celui de l'alcool octylique. Les courbes en traits fins, courbes de dispersion et courbes d'absorption, sont celles calculées à partir des équations de la théorie de Debye en donnant au rayon de la molécule une valeur arbitraire. Nous voyons d'abord qu'au lieu d'une courbe de dispersion et d'un temps de relaxation prévus par la théorie, l'expérience donne deux courbes de dispersion et deux temps de relaxation. C'est que la théorie de Debye suppose des molécules sphériques et qu'en fait elles sont ellipsoïdales. Les deux courbes de dispersion nettement délimitées par le plateau auquel aboutit la première courbe suggèrent l'hypothèse d'un ellipsoïde de révolution allongé.

A la première courbe de dispersion et au plus petit temps de relaxation correspond l'oscillation de plus petit frottement. C'est ici la rotation de l'ellipsoïde sur lui-même autour du grand axe. A la deuxième courbe de dispersion et au plus grand temps de relaxation correspond l'oscillation de plus grand frottement, c'est-à-dire les oscillations du grand axe dans un plan indéterminé puisque la section de l'ellipsoïde est circulaire. La petite hauteur de la première courbe de dispersion indique une faible amplitude de la première modalité d'oscillation, alors que les oscillations du grand axe sont de grande amplitude. Le rapport des hauteurs de chaque région de dispersion donne pour l'angle que fait le moment permanent, c'est-à-dire le groupement alcool, avec le grand axe de symétrie, une valeur de 16° . Cet angle est le même pour l'alcool propylique et l'alcool octylique.

Si nous nous plaçons au plateau de la deuxième courbe de dispersion (vers $\lambda = 20$ mètres) nous voyons que l'oscillation correspondant à l'ordonnée totale, c'est-à-dire à la somme des ordonnées des deux courbes, est une oscillation complexe. Elle est la résultante de la première et de la deuxième modalité d'oscillation.

Mais ici la réaction de la première modalité d'oscillation sur la seconde est négligeable en raison de sa faible amplitude.

Le rapport des deux temps de relaxation $\frac{\tau_2}{\tau_1}$ nous renseigne sur la longueur de la chaîne carbonée. La figure 5 permet la comparaison de la valeur de ce rapport pour l'alcool propylique et pour l'alcool octylique. L'allongement du plateau de l'alcool octylique et l'allongement de sa deuxième courbe de dispersion conduisent à une valeur de ce rapport environ trois fois plus grand pour cet alcool que pour l'alcool propylique. Pour l'alcool décyclique ce rapport $\frac{\tau_2}{\tau_1}$ serait encore plus grand.

Cependant si nous savons tout de suite reconnaître quel est l'alcool le plus long nous ne savons pas mesurer sa longueur.

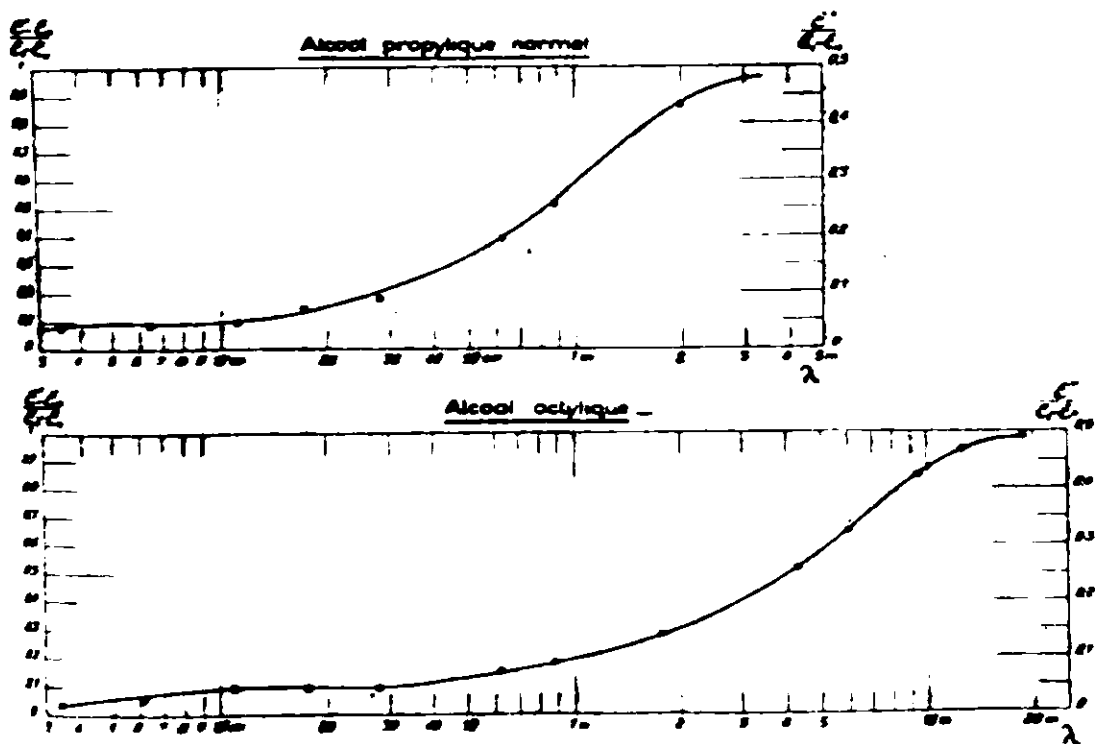


Fig. 5,

Solutions d'alcool.

Les spectres que nous venons de projeter sont des spectres d'alcools purs. Si maintenant nous diluons ces alcools dans un diluant non polaire, comme le benzène, l'hexane ou l'huile de vaseline, et que nous relevions de nouveau leurs spectres, nous assistons à un phénomène remarquable.

Le spectre hertzien de chaque alcool change complètement: la forme géométrique et l'architecture de la molécule se modifient et fait remarquable, cette modification n'est pas uniforme, mais varie suivant la structure moléculaire du diluant. La molécule d'alcool va nous apparaître comme une molécule plastique extraordinairement déformable et ceci est d'autant plus digne d'attention qu'on peut la comparer à d'autres molécules, molécules benzéniques ou polyalcools, que la dilution ou une élévation modérée de température ne déforment que très peu.

Sur la figure 6 la courbe n° 1 représente (en gros trait) le spectre de l'alcool octylique pur que nous venons d'analyser. La courbe n° 2 se rapporte à sa solution dans l'huile de vaseline, la courbe n° 3 dans l'hexane, la courbe n° 4 dans le benzène. Nous n'avons reproduit que les spectres de dispersion, l'absorption n'étant pas assez forte et la constante diélectrique statique trop petite pour un relevé précis de l'absorption.

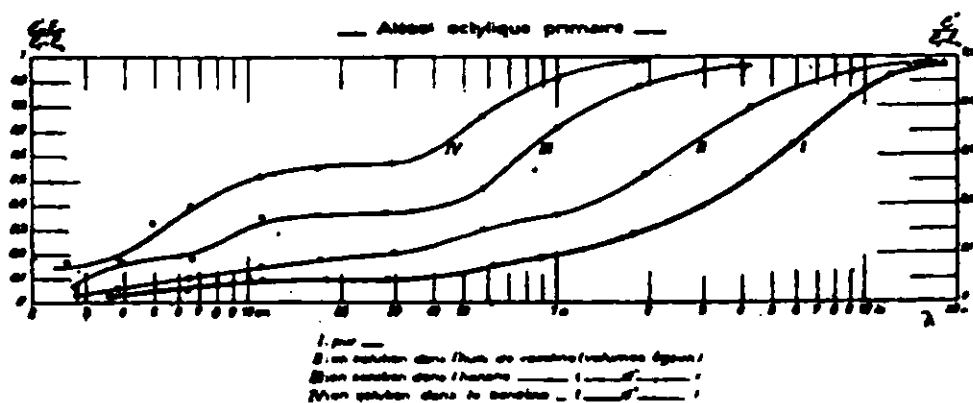


Fig. 6.

En passant du spectre d'alcool pur au spectre des différentes solutions nous voyons apparaître au lieu de deux régions de dispersion trois régions de dispersion délimitées par des plateaux plus ou moins distincts. En ce qui concerne la courbe IV, la 1^{re} région de dispersion étant déplacée vers les très courts λ nous n'en avons qu'un segment terminal. Ainsi pour toutes ces solutions le modèle géométrique de la molécule d'alcool change; on passe de l'ellipsoïde de révolution à l'ellipsoïde à trois axes inégaux. C'est pour la solution dans l'huile de vaseline que la déformation est la moins marquée, ce qui s'explique par le grand volume de la molécule du diluant et son grand rayon d'action qui lui interdisent un approche immédiat de la molécule d'alcool (*).

La dilution de l'alcool dans des diluants fluides comme l'hexane et le benzène déplace les régions de dispersion vers les courts λ . C'est ainsi que pour la solution benzénique ce déplacement est assez accusé, comme nous le disions plus haut, pour que nous n'enregistrons plus que le segment terminal de la première courbe de dispersion. Et ceci suggère l'observation suivante: nous aurions pu être tentés pour le spectre I relatif à l'alcool pur d'interpréter la première région de dispersion comme correspondant aux oscillations du groupement CH_2OH à l'intérieur de la molécule et la deuxième région de dispersion comme correspondant aux oscillations de la molécule entière dans le champ alternatif. Mais s'il en était ainsi, le temps de relaxation de ces oscillations intramoléculaires qui ne dépend que de frottements internes ne devrait pas être influencé par la viscosité du milieu. Ce déplacement vers les courts λ avec la dilution nous oblige à penser que le spectre entier avec ses deux régions de dispersion se rapporte à la molécule considérée comme un ensemble rigide oscillant dans le champ alternatif.

Les déformations que nous venons d'analyser nous familiarisent avec la notion de plasticité de certaines espèces moléculaires. Mais leur intérêt probablement le plus profond est qu'il nous devient possible par l'enregistrement de telles déformations de détecter au sein d'une solution les interactions qui s'exercent entre molécules de sortes différentes. C'est la première fois que de façon aussi directe une

(*) La comparaison de 1 et de 2 conduit à penser que le modèle de l'alcool pur n'est peut-être pas exactement comme nous l'avons supposé pour plus de simplicité un ellipsoïde de révolution et que la deuxième courbe de 1 plate et longue correspond peut-être à 2 régions de dispersion et à 2 temps de relaxation d'ailleurs peu différents.

méthode nous permet de pénétrer dans ce domaine complètement inexploré des interactions moléculaires.

Parmi les diverses modalités d'interaction, celle qui captive le plus l'intérêt du chimiste, c'est l'affinité chimique.

Dans les exemples que nous venons d'étudier, les deux espèces moléculaires en présence (alcools-hydrocarbures) n'ont aucune affinité chimique l'une pour l'autre. Mais on est conduit à se demander ce que seraient de telles interactions, par quelle déformation ou par quelle absence de déformation elles se manifesteraient si les molécules en présence présentaient les unes pour les autres une telle affinité chimique. Du point de vue qui nous guide on peut tout au moins définir ce que devraient être les conditions d'une telle expérience. Il faudrait que des deux sortes de molécules en présence les unes fussent polaires — et déformables — et les autres pas. Il faudrait en outre que le coefficient de vitesse de la réaction soit très petit afin qu'on ait le temps de faire les mesures. On trouve dans la littérature un certain nombre de systèmes chimiques satisfaisant à ces trois conditions : réaction de l'amylène sur l'acide acétique, réaction de l'aniline et du sulfure de carbone, etc... La fluidité de ces systèmes aura pour effet de déplacer leurs régions de dispersion vers les très courtes longueurs d'onde, ce qui, sans la rendre impossible, compliquera la tâche de ceux qui aborderont cette captivante étude.

Alcool benzylique et nitrobenzène.

Nous allons aborder maintenant les spectres hertziens de deux molécules benzéniques : l'alcool benzylique et le nitrobenzène.

Leur étude se trouve facilitée par ce que nous savons de la pièce maîtresse de l'édifice moléculaire, c'est-à-dire l'anneau benzénique, qui est un disque plat dont les modalités d'oscillation sont faciles à imaginer.

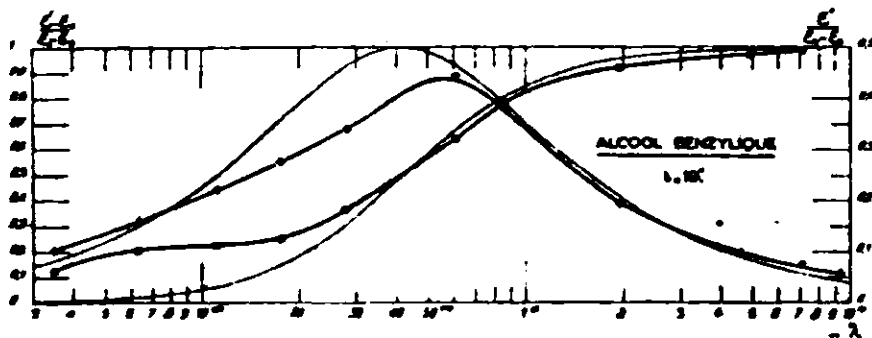


Fig. 7.

La figure 7 reproduit le spectre de l'alcool benzylique; les courbes en traits fins sont toujours celles calculées dans l'hypothèse d'une molécule sphérique. Le spectre de dispersion montre deux régions de dispersion et peut-être trois. La première région aboutit à un plateau, le coude anormal de la courbe limitant la deuxième région — bien différente de la 2^e courbe des alcools normaux — indique la possibilité d'une troisième région de dispersion se distinguant peu de la seconde.

A la première région de dispersion correspondent le plus petit temps de relaxation et le plus petit coefficient de frottement. L'oscillation du disque benzénique consiste ici en une rotation autour d'un axe perpendiculaire passant par son centre.

A la deuxième région de dispersion correspondent de plus grandes valeurs du temps de relaxation et du coefficient de frottement. Les oscillations du disque benzénique s'effectuent ici de part et d'autre d'une normale à l'axe passant par le centre. La C. D. correspondant à la hauteur de la première courbe de dispersion est proportionnelle à la composante du carré du moment assurant la rotation du disque. Cette hauteur est ici seulement le cinquième de la hauteur totale des deux ou des trois courbes de dispersion. Les composantes du moment permanent dans le plan du benzène sont donc petites. D'où cette conséquence que ce moment permanent fait avec le plan du benzène un angle de grande ouverture (de l'ordre de 70°).

La grande composante verticale du moment permanent assure conjointement avec les petites composantes de ce moment dans le plan du benzène les oscillations dans le champ alternatif autour d'une normale à l'axe passant par le centre de la molécule.

En résumé, nous sommes conduits à nous représenter l'alcool benzylique comme un disque plat dont le contour n'est pas tout à fait circulaire en raison du groupe $\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{OH})$ attenant au noyau benzénique; le moment permanent CH_2OH faisant un angle d'assez grande ouverture avec le plan du benzène.

Nitrobenzène.

La figure 8 reproduit le spectre de dispersion du nitrobenzène avec ses caractéristiques bien particulières.

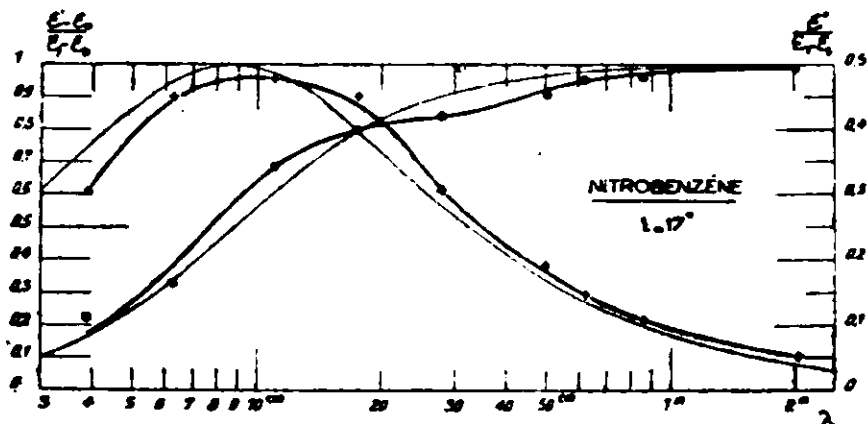


Fig. 8.

On n'observe ici que deux régions de dispersion : à la première et par conséquent au plus petit temps de relaxation et au plus petit coefficient de frottement, correspond la rotation du disque benzénique autour de son axe. A la seconde, avec un plus grand temps de relaxation et un plus grand coefficient de frottement correspondent des oscillations autour d'une normale à l'axe. La grande hauteur de la courbe délimitant la première région de dispersion indique une valeur élevée de la composante du moment dans le plan du benzène. Elle oblige à envisager que cette composante se confond avec le moment lui-même, et que celui-ci est situé dans le plan même du disque benzénique. Il assure dans le champ alternatif, lui-même décomposé en ses trois composantes, à la fois la rotation du disque et ses oscillations autour d'une normale à l'axe.

Le moment étant la bissectrice de l'angle $O N O$ on voit que la position moyenne des deux O mobiles peut aussi bien être dans le plan du benzène que de part et d'autre de ce plan. Ici la comparaison des spectres de l'alcool benzylique et du nitrobenzène (fig. 9) peut nous suggérer une préférence. Le temps de relaxation de rotation du disque benzénique pour le nitrobenzène est 2,5 fois plus grand que pour l'alcool benzylique, bien que la viscosité de celui-ci soit trois fois plus grande que celle du nitrobenzène. Ce grand coefficient de frottement de rotation du nitrobenzène s'expliquerait bien par la surcharge des deux O dans le plan du benzène. Le nitrobenzène liquide nous apparaît donc comme un disque plat sans super-

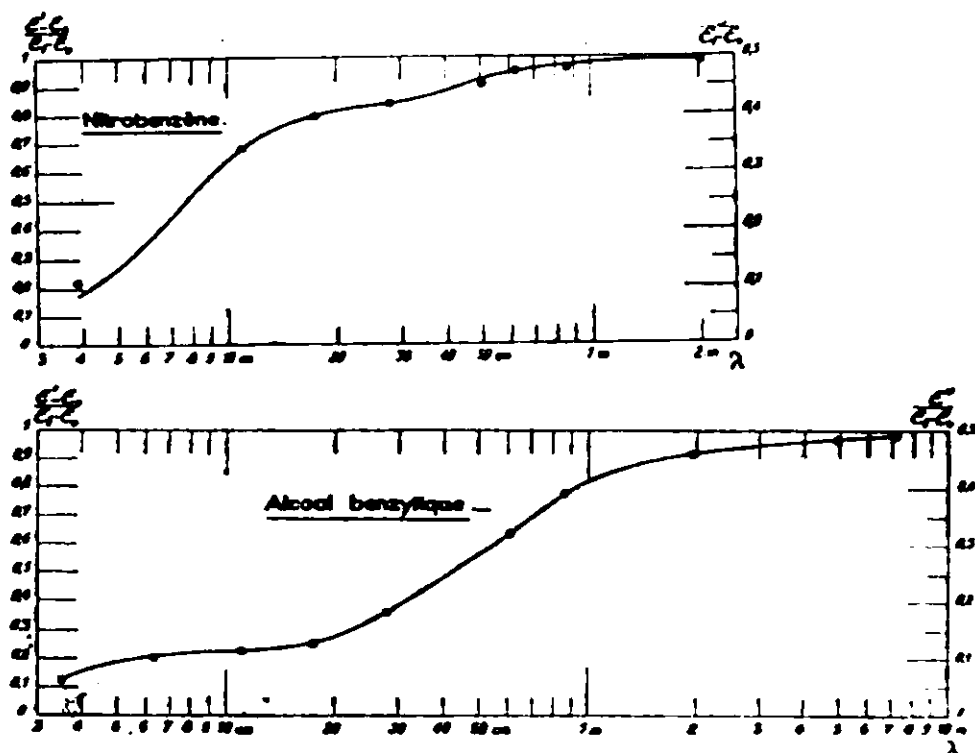


Fig. 9.

structure, le moment permanent (bissectrice de l'angle ONO) et les deux O étant dans le plan du disque.

Quel sera l'effet de la dilution sur ces molécules de nitrobenzène. En 1934, Luthi releva la courbe de dispersion d'une solution de nitrobenzène à 4 0/0 dans une huile Shell extrêmement épaisse. Ne disposant pas d'ondes plus courtes que 17 cm., il utilisa habilement à la fois la grande constante diélectrique du nitrobenzène et l'effet de viscosité déplaçant les régions de dispersion vers les grandes ondes. La courbe qu'il releva (fig. 10) est semblable à celle que nous avons relevée pour le nitrobenzène pur, elle présente aussi deux courbes de dispersion de très inégales hauteurs. Luthi interprétant ses résultats conformément à la théorie de Debye,

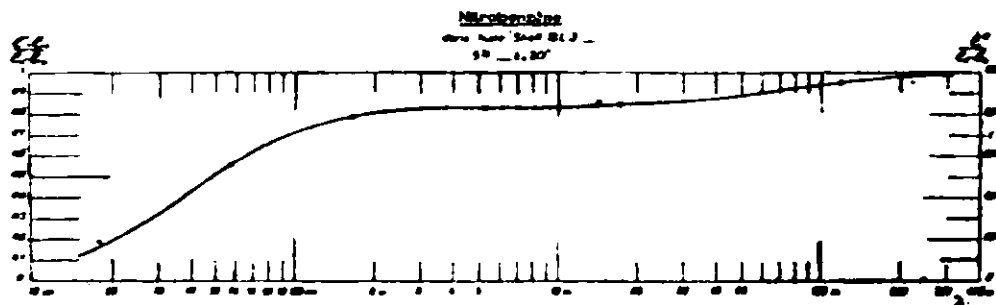


Fig. 10.

suppose que ces deux régions de dispersion correspondent à deux milieux de viscosité différents. Les dipôles de nitrobenzène qu'il suppose sphériques oscillant dans le champ alternatif, les uns dans un milieu ayant la viscosité de l'huile Shell, les autres dans un milieu ayant la viscosité du nitrobenzène. Bien entendu, l'interprétation n'est pas valable puisque le nitrobenzène pur nous a donné une courbe de dispersion tout à fait semblable. La seule différence est que dans la courbe de Luthi le plateau de la première courbe de dispersion est plus allongé, ce qui correspond pour les oscillations autour d'une normale à l'axe à un plus grand coefficient de frottement. Celui-ci s'expliquerait en supposant que pour la solution les deux O occupent dans le plan du noyau benzénique une position moyenne plus écartée de ce noyau. Le volume et la surface moléculaires circonscrits dans l'espace augmentant avec cette distance, mais la forme de la molécule et son architecture ne sont pas changées.

Les milieux colloïdaux. — Nous nous sommes demandés ce que donnerait la méthode appliquée à des milieux colloïdaux. Jusqu'ici nous avons étudié des milieux dont les molécules (sauf le cas des solutions) étaient identiques par la forme et par la taille. Une des caractéristiques des milieux colloïdaux est au contraire, en outre de leur grande dimension, l'hétérogénéité des micelles. Il fallait donc nous attendre à des spectres très différents des précédents et à un ordre de renseignements très différent aussi.

Nous nous sommes adressés à de grosses molécules colloïdales possédant un moment permanent. Les spectres que nous projèterons sont relatifs au caoutchouc soit à l'état de solution benzénique, soit à l'état solide.

Le moment permanent du caoutchouc est d'environ 14 Debye (W. Ostwald). Les chimistes et les physico-chimistes représentent les molécules du caoutchouc

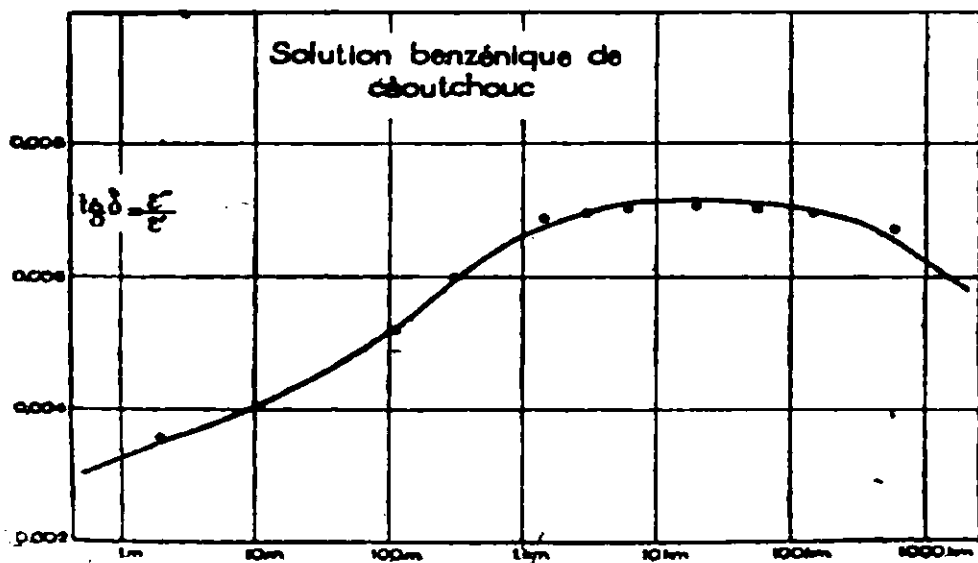


Fig. 11.

comme constituées par de longues chaînes de polyisoprène soudées les unes aux autres et ramassées en des sortes de pelotes plus ou moins serrées. Par traction du caoutchouc ces pelotes se dévideraient en longues chaînes de polyisoprène. Il n'y a d'ailleurs pas dans le latex que des micelles de caoutchouc mais d'autres constituants micellaires (protéines par ex.). La figure 11 représente le spectre d'une solution benzénique de caoutchouc naturel dans un certain état de dépolymérisation. Ici c'est la courbe d'absorption que nous avons pu relever avec le plus de précision et que nous utilisons pour établir le spectre. Cette courbe diffère profondément des courbes d'absorption des molécules cristalloïdes. Tout d'abord au lieu de s'étendre sur quelques mètres elle s'étend sur beaucoup plus de 1.000 kilomètres car elle est ici incomplète (*). Il aurait fallu pour avoir la descente de la branche droite relever des angles de perte dans une région de bien plus grandes λ (10.000 ou 100.000 km). La courbe est en outre très aplatie, beaucoup moins haute que les courbes en cloche des molécules cristalloïdes.

De telles courbes très étalées et aplaties s'interprètent assez facilement. C'est une telle courbe qu'on obtiendrait dans le cas d'un milieu hétérogène constitué par des dipôles différant les uns des autres par leur temps de relaxation, ces différents temps de relaxation se répartissant par variation continue autour d'une valeur moyenne.

On connaît d'ailleurs l'équation d'une telle fonction de répartition et à partir de cette équation on peut calculer les courbes qui seront plus ou moins étalées et aplaties suivant la plus ou moins grande extension des valeurs de τ autour du temps de relaxation moyen (τ_0).

Mais les renseignements les plus intéressants sont ceux fournis par le caoutchouc à l'état solide (fig. 12). Avec le concours de l'Institut du caoutchouc nous avons construit des condensateurs de capacité différente constitués par des sandwiches de lames métalliques et de lames de caoutchouc non vulcanisé. Le nombre de lames, les dimensions et la forme des condensateurs étaient calculés suivant la capacité qu'on voulait obtenir, celle-ci différant avec la région de λ . Nous avons pu explorer une très longue région d'absorption allant de $\lambda = 50$ cm à $\lambda = 5.000$ kilomètres et une région de dispersion allant de 300 mètres à 5.000 kilomètres. Ce

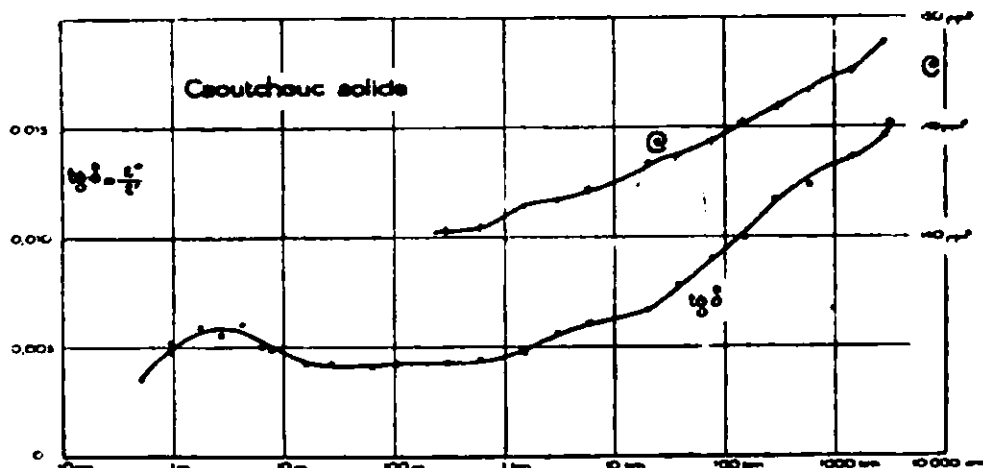


Fig. 12.

qui différencie ce spectre du spectre de la solution benzénique c'est une délimitation des régions d'absorption et de dispersion qui facilite énormément l'analyse. Nous avons à faire ici à une suite de courbes d'absorption, bien distinctes, configurées les unes aux autres et de types différents, et aussi à une suite de courbes de dispersion dont nous n'avons pu relever que 2. C'est ainsi que dans la région allant de 0,50 m à 15 m on rencontre une classique courbe d'absorption en cloche correspondant probablement à une molécule de polyisoprène. Puis dans la région entre 15 m et 1 km une courbe aplatie et étalée rappelant la courbe de la solution benzénique et qui correspond à un groupe de dipôles hétérogènes avec des τ différents qui se répartissent par variation continue autour d'une valeur moyenne. Puis entre 1 kilomètre et 10 kilomètres et 10 kilomètres et 20 kilomètres une suite de 2 courbes de dispersion et d'absorption, correspondant la première à une catégorie homogène de dipôles et la seconde à une catégorie assez hétérogène à en juger par l'étalement de la courbe de dispersion et de la courbe d'absorption.

Si étendu que soit le spectre il est cependant incomplet, il s'étend encore à gauche et surtout à droite vers les très grands λ . Les temps de relaxation, ou simplement

(*) Dans la région des très grandes λ (fréquences musicales), nous avons utilisé pour la détermination de la CD et de l'absorption une méthode de pont.

les positions de chaque courbe de dispersion ou d'absorption sur l'axe des abscisses, classent les diverses catégories de dipôles d'après leur taille, les plus petits à gauche et les plus volumineux à droite. Enfin la hauteur de chaque courbe de dispersion ou d'absorption nous renseigne sur la concentration relative de chaque catégorie de dipôles. C'est ainsi qu'on voit tout de suite que ce sont les dipôles appartenant au 4^e groupe, dont la région de dispersion commence vers $\lambda = 20$ kilomètres, qui sont en nombre prépondérant. On entrevoit donc la possibilité d'une analyse déjà assez fine de la constitution dipolaire du milieu. Pour notre part nous n'hésitons pas à penser et nous n'hésitons pas à dire qu'entre les données de l'absorption et de la dispersion et cette constitution dipolaire la relation est étroite et directe et qu'on doit pouvoir parvenir à partir de ces données à une analyse assez détaillée de cette constitution dipolaire et par conséquent micellaire.

Ce que nous venons de dire du caoutchouc pourrait s'étendre à d'autres milieux solides (verres, céramiques, matières plastiques) et peut-être aussi aux milieux biologiques (sérum, tissus) si la conductivité ohmique de tels tissus n'est pas un obstacle à la détermination précise de l'angle de perte tout au moins à partir d'une certaine région de fréquences. On peut remarquer aussi que pour de tels spectres s'étendant jusqu'aux fréquences industrielles la dénomination de spectres herzien ne se justifie plus. On pourrait plutôt lui substituer la dénomination de spectres de haute et basse fréquence.

RAPPORT

SUR LES COMPTES DE L'EXERCICE 1944

PRÉSENTÉ PAR LA COMMISSION DES FINANCES, COMPOSÉE DE
MM. DUCHEMIN, THESMAR, JOLIBOIS, O. BAILLY, *Rapporteur*,
G. DUPONT, *Président* et R. DELABY, *Secrétaire général*.

CHERS COLLÈGUES,

Compte tenu d'une différence sur emploi de titres de 52.310 fr. 30 ne constituant pas, à proprement parler, une dépense, c'est par un excédent de recettes de 177.098 fr. 86 que se soldent, pour l'exercice 1944, les Comptes de la Société Chimique de France, que nous avons à vous soumettre.

C'est, en réalité, la somme de 427.098 fr. 86 qu'eût dû atteindre cet excédent, si l'actif de nos comptes ne se trouvait amputé de la plus importante de nos recettes habituelles, à savoir la subvention de 250.000 francs qui nous a été accordée, comme chaque année, par le Centre National de la Recherche Scientifique, mais qui ne nous a pas encore été versée.

Prosperité trompeuse, imposée par les événements et que le retour à des conditions plus favorables, en permettant à notre Société de remplir pleinement sa mission, ne tardera certainement pas, dans des circonstances économiques considérablement aggravées à transformer en déficit. A l'extérieur, en effet, la Société Chimique de France devra porter haut le prestige de la Chimie française. A l'intérieur, elle aura plus que jamais à documenter nos chimistes et à les armer pour l'âpre lutte scientifique et industrielle dans laquelle nous allons nous trouver engagés et dont il faudra bien que nous sortions avec honneur si nous voulons que revive la France parmi les grandes puissances et que rayonne, à nouveau, dans le Monde, l'esprit français. C'est un immense effort qui va s'offrir à nous, dont nous ne saurions nous détourner sous aucun prétexte et qui soumettra nos finances à la plus rude épreuve. Avant que nous ayons pu parer à cette situation nouvelle par l'accroissement de nos recettes, s'ouvrira pour notre Société une période de transition que nous sevrans nous efforcer de rendre aussi brève que possible et durant laquelle, heureusement, nous pourrons faire appel aux réserves si judicieusement constituées par la prévoyante sagesse de notre Trésorier, à laquelle nous voulons rendre, ici, un hommage bien mérité.

Recettes. — Nos recettes se sont élevées à 957.197 fr. 62 inférieures de 308.761 fr. 38 ou plus exactement de 271.026 fr. 53 à celles de l'année 1943, compte tenu d'une différence sur emploi de titres de 37.734 fr. 85 figurant à l'actif des comptes de ce dernier exercice et ne constituant pas, en réalité, une recette.

Cotisations et droits d'entrée. — Leur total est de 247.064 francs inférieur de 11.223 francs seulement à celui de l'année précédente qui avait bénéficié, il convient de le rappeler, du recouvrement d'assez nombreuses cotisations arriérées. Ce résultat témoigne de la fidélité de nos membres en dépit de la réduction de nos bulletins et de l'irrégularité de leur parution.

Rentes et intérêts divers. — Leur somme s'élève à 94.122 fr. 92 en diminution de 11.795 fr. 08 sur celle de 1943 par suite de l'abaissement du taux de l'intérêt des bons du Trésor en lesquels notre trésorier, soucieux de porter au maximum les ressources de notre Société, ne manque pas de convertir tous les fonds dont il n'a pas un besoin immédiat.

Comptes du Bulletin. — Les recettes figurant sous cette rubrique atteignent 615.910 fr. 70, accusant, par rapport à l'an dernier, une moins value de 239.768 fr. 95.

Elles auraient donc, en réalité, légèrement dépassé ces dernières si nous avions pu, avant la clôture de nos comptes, entrer en possession de la subvention du Centre National de la Recherche Scientifique.

Nos abonnements et nos ventes d'exemplaires et de collections de Bulletins et de Tables sont demeurés à peu près inchangés.

Les subventions qui nous sont accordées par les Comités d'Organisation relevant de la Direction des Industries Chimiques sont inférieures de 20.000 francs à celles de l'année dernière. La presque totalité de ce déficit, soit 19.000 francs, provient de l'abstention du Comité d'Organisation des Industries et des Commerces du papier et du carton qui ne dépendant plus de la Direction des Industries Chimiques et « devant faire face à des subventions importantes concernant des organismes en liaison plus directe et plus étroite avec la profession papetière » nous a fait savoir qu'il se trouvait dans l'impossibilité de continuer à subventionner notre Société.

La subvention de la Fédération Nationale des Associations de Chimie figure toujours dans nos comptes pour la même somme que les années précédentes. Enfin,

les fonds qui nous sont versés par diverses Firmes de l'Industrie Chimique dont la liste figure sur la couverture de notre Bulletin Documentation, a dépassé de 31.250 francs ceux que nous ont dispensés, l'an dernier, ces fidèles Bienfaiteurs de notre Société. Signalons à la reconnaissance de nos membres la belle attitude de dix entreprises qui, en réponse à un appel de notre Trésorier, n'ont pas hésité à augmenter notablement leurs versements et remercions tout particulièrement M. Grillet, Directeur-général de la Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc pour la générosité dont ont fait preuve en cette circonstance, cette Société, ainsi que ses deux filiales, la Société parisienne d'Expansion Chimique et la Société Prolabo. Félicitons-nous, enfin, du retour parmi nos souscripteurs de l'une des deux firmes dont nous avons signalé l'abstention au cours de notre précédent rapport et déplorons la défection passagère, formulons-en l'espoir, de l'une des plus importantes et plus anciennes sociétés françaises de produits chimiques.

Comme les années précédentes, nous ne quitterons pas cet important chapitre sans assurer de notre très profonde gratitude M. le Directeur et MM. les Administrateurs du Centre National de la Recherche Scientifique, les Firmes de l'Industrie Chimique qui continuent à s'intéresser au sort de la Société Chimique de France, la Fédération Nationale des Associations de Chimie de France qui, comme les années précédentes, nous a remis la totalité de la subvention qu'elle reçoit de la Confédération des Sociétés Scientifiques françaises pour la Documentation en chimie et MM. les Présidents et Administrateurs des Comités d'Organisation relevant de la Direction des Industries Chimiques dont l'énumération suit et dont chacun a bien voulu, par un versement dont l'importance est indiqué entre parenthèses, contribuer à constituer l'importante subvention de 149.000 francs mentionnée ci-dessus : Comités d'Organisation des Industries Chimiques (62.000 fr.); du Caoutchouc et de l'Amiante (17.000 fr.); de la Parfumerie et des Huiles essentielles (14.000 fr.); des Corps gras (14.000 fr.); des Produits Pharmaceutiques (14.000 fr.); des Peintures, Vernis, Pigments broyés et Encres d'imprimerie (12.000 fr.); du Verre (5.000 fr.); du Textile (5.000 fr.); des Goudrons, Benzols et Dérivés (2.000 fr.); des Combustibles liquides (1.500 fr.); des Explosifs, Produits accessoires et Artifices (1.500 fr.) et des Carburants et Lubrifiants de remplacement (1.000 fr.).

DÉPENSES. — Elles s'élèvent à 832.409 fr. 06. Supérieures en apparence, de 3.874 fr. 06, seulement, à celles de l'exercice 1943, elles sont, en réalité, beaucoup plus élevées que ces dernières. La plus importante d'entre elles, en effet, mentionnée dans nos comptes sous le titre « Impression du Bulletin », ne comprend que les dépenses afférentes aux huit premiers mois de l'année 1944 les factures relatives aux Bulletins des quatre derniers mois, par suite de leur parution tardive, n'étant pas encore en la possession de notre Trésorier lors de la clôture de ses comptes.

Si l'on observe, en outre, que des majorations importantes de salaires, intervenues entre temps, auront sur les factures de notre imprimeur une très sensible répercussion, c'est à une somme considérablement supérieure à 364.492 fr. 95 figurant au passif de nos Comptes, que s'élèvera, finalement et effectivement, la rubrique « impression du Bulletin » pour l'année 1944 et dont l'excédent, reporté sur notre exercice en cours, viendra grever assez lourdement ce dernier.

A l'exception d'une légère majoration de l'indemnité de notre Agent, d'une sensible diminution de nos frais de conférences et de la disparition du poste « Tables annuelles » pour la raison déjà mentionnée ci-dessus à propos des quatre derniers numéros de notre Bulletin, nos dépenses sont demeurées à peu près inchangées. Il y a là, en ce qui concerne notre-Secrétaire général, notre Trésorier et nos Rédacteurs une situation paradoxale qui doit, sans plus tarder, retenir notre attention et à laquelle nous nous devons de mettre fin.

Cette année encore et prenant en considération non seulement le retard que nous avons à combler dans la publication de nos Tables, mais aussi les dépenses infiniment plus élevées que par le passé auxquelles nous entraînera cette publication, nous avons pensé qu'il s'imposait de lui affecter une réserve de même importance, au moins, que celle que nous lui avons consacrée en 1940, 1941 1942 et 1943.

Notre portefeuille a subi dans le cours de l'année écoulée d'assez sensibles modifications par suite du remboursement de 10 obligations French Republic, de 99 obligations de Chemins de fer et d'une importante somme de bons du Trésor et du remploi par notre Trésorier, de ces remboursements, à l'achat de 106 obligations de Chemins de fer, de 40.000 francs d'obligations du Trésor 3,5 0/0 1944 et de 1.045.000 francs d'emprunt de la Libération, la Société Chimique de France marquant, par ce dernier geste, son désir de servir le pays en toute circonstance et de toute la force de ses moyens.

Nous vous proposons, chers Collègues, de bien vouloir ratifier les comptes que nous venons de vous soumettre et d'adresser à M. le Professeur DELABY l'expression de nos très vifs remerciements et de notre bien sincère reconnaissance pour le dévouement avec lequel il continue à assumer, outre celle de Secrétaire-général la lourde charge de Trésorier, mettant sans réserve, au service des finances de notre Société, la double ressource de son intelligence et de son labeur désintéressé.

COMPTES DE L'EXERCICE 1944

RECETTES

Cotisations et droits d'entrée	247 064	.
Intérêts des comptes courants	254	30
Intérêts Caisse d'Épargne	2 376	40
Intérêts Bons du Trésor	52 666	
Rentes	38 826	22
	<u>341 186</u>	92

Recettes affectées au Bulletin.

Abonnements	120 968	.
Ventes d'années et numéros divers	91 762	70
Subventions des Comités d'organisation relevant de la Direction des Industries Chimiques ...	149 000	.
Subventions des Industries Chimiques ...	136 680	.
Subvention pour extraits (Fédération Nationale des Associations de Chimie).	117 500	.
	<u>615 910</u>	70

Recettes extraordinaires.

Droits de garde des pls caobetés	100	.
	<u>100</u>	.

DÉPENSES

Indemnité Secrétariat.	5 400	.
— Trésorerie.	2 160	.
— Agent	29 451	.
Contribution Maison de la Chimie	1 500	.
Gratifications	2 600	.
Frais correspondance.	4 555	.
Cotisations :		
Fédération	500	.
Presse périodique	500	.
Presse technique	120	.
Droits de garde des titres et frais de conversion	4 949	15
Conférences	1 300	.
Assurances	212	30
Papier et impressions.	2 618	.
Différence sur remploi de titres	52 310	30
Dépenses diverses	639	.
	<u>108 714</u>	75

Réserve pour prix :

Adriaa	2 000	.
Schutsenberger ...	166	66
Ancel	500	.
Leblanc	250	.
Fondation Friedel..	6 101	.
	<u>9 017</u>	66

Compte du Bulletin.

Impression du Bulletin	364 492	95
Frais d'expédition du Bulletin	10 491	70
	<u>374 084</u>	65

Indemnités des rédacteurs.

Rédacteur en chef	10 800	.
— — ad-joint	9 000	.
Contrôle des périodiques	7 200	.
Rubriques : Chimie		
Biologique	9 000	.
Physique, minérale et analytique	10 800	.
Organique	9 000	.
Bulletin (documentation)	88 892	.
Annuité pour tables décennales	250 000	.
	<u>339 692</u>	.

Total de recettes	882 400	06
Total de dépenses	124 788	56

TOTAL..... 957 197 62

FONDS RÉSERVÉS POUR AFFECTATIONS SPÉCIALES

	SITUATION au 31 décembre 1943	1944	DISTRI- BUE ou em- ployé en 1944	SITUATION au 31 décembre 1944
	fr. c.	fr. c.	fr. c.	fr. c.
Tables heptennales.....	1 084 666	250 000		1 284 655
Réserve bibliothèque.....	12 857 80			12 857 80
— prix Schutzenberger.....	600	166 66	600	166 66
— — Adrien.....	1 600	2 000	2 000	1 500
— — Ancel.....	8 685 02	500		4 185 02
— — Leblanc.....	1 000	260	500	760
Fondation Le Bel.....	10 000			10 000
— — Friedel.....	61 010	6 101	5 000	62 111
— rachat cotisations.....	6 097 61			6 097 61
— traductions.....	9 500			9 500
— monument Bilva.....	4 800			4 800
— d'excédents de recettes.....	1 004 402 28			1 004 402 28
	2 148 867 71	259 118 10	8 000	2 899 876 87
Excédent de recettes 1944.....				124 788 56
				2 524 668 98

RAPPORT

SUR L'ACTIVITÉ DU BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE
DURANT L'ANNÉE 1944.

L'année écoulée a été certainement la plus difficile pour le maintien de l'activité de notre Bulletin. Privé d'attribution de papier, son impression arrêtée ou considérablement ralentie faute d'électricité et de chauffage, dépourvu de documentation étrangère et même française par suite de la situation analogue de nos confrères, sa distribution suspendue en dehors de la région parisienne, notre Bulletin avait pratiquement cessé de paraître dans les derniers mois qui ont précédé la libération de notre pays.

Depuis quelques mois, notre activité reprend peu à peu, malgré des difficultés toujours nombreuses, mais le retard de publication est loin d'être oublié. Nous venons de faire paraître le dernier numéro de l'année 1944 en faisant porter nos efforts sur la publication des Mémoires pour essayer de réduire le plus rapidement possible le délai entre la réception et la publication de ceux-ci qui dépassait une année. En ce qui concerne la documentation, nous continuons à être privés des périodiques étrangers et il nous faudra attendre encore quelque temps avant que nos échanges puissent reprendre régulièrement et nous permettre de fournir à nos membres des extraits plus nombreux.

Nous croyons avoir néanmoins rempli notre rôle durant l'occupation qui était de continuer à fournir à nos collègues le moyen de se tenir au courant des recherches effectuées dans notre pays et, dans la limite du possible, à l'étranger sans recourir obligatoirement aux publications allemandes. Malgré les retards de publication, ils ont pu également diffuser leurs travaux et nous pouvons constater avec satisfaction qu'ils ont su les adapter aux restrictions de toutes sortes qui nous ont frappé, à la pénurie de certains produits et à l'impossibilité de se procurer ou de perfectionner l'appareillage scientifique des laboratoires.

Le nombre des mémoires déposés s'est accru durant l'année 1944 et, grâce à divers artifices, nous avons pu augmenter de 30 0/0 le nombre de ceux qui ont été publiés par rapport à 1943. Je ne saurais trop remercier les auteurs qui, de bonne grâce, ont réduit la longueur de leurs textes et facilité ainsi notre tâche.

Mais nous devons déplorer que les organismes chargés de la répartition du papier n'aient pas encore compris la nécessité de fournir à notre Bulletin, et à nos principaux confrères des disciplines voisines, des attributions de papier plus importantes qui, cependant, ne représentent qu'un bien faible tonnage par rapport à la presse quotidienne et à certaines publications dont on peut discuter l'impérieuse urgence. L'expression de la pensée scientifique française est pourtant l'un des facteurs essentiels qui fera retrouver à notre pays la place prépondérante qui lui revient parmi les grandes nations.

Qu'il nous soit permis d'exprimer notre gratitude aux Autorités américaines qui veulent bien mettre gracieusement à notre disposition une tonne de papier pour faciliter l'impression de notre Bulletin.

Bulletin « Mémoires ».

	Pages	Titres
Mémoires.....	496	101
Conférences (hors texte).....	19	6
Rapports annuels.....	10	3
Procès-verbaux.....	82	164

Bulletin « Documentation ».

	Pages	Extraits
Chimie Physique.....	80	1.251
— Minérale.....	10	138
— Organique.....	85	745
— Biologique.....	119	2.350
— Analytique.....	24	451
Appareils.....	1	8
Bibliographie.....	1	8
	320	4.951

Le nombre des extraits publiés en 1944 est légèrement supérieur à celui de l'année 1943 grâce à notre entente avec le *Bulletin analytique du Centre national de la Recherche scientifique*. M. WYART, directeur, et M. POTHEAU, rédacteur en chef du Bulletin analytique ont toujours facilité notre tâche avec la plus grande compréhension et la plus parfaite obligeance. Je les en remercie très sincèrement ainsi que nos derniers fidèles extracteurs qui ont bien voulu continuer à se charger des quelques rares périodiques que nous avons pu leur faire parvenir, bien irrégulièrement. Dès 1945, nous rétablirons leur signature à la suite des extraits en leur exprimant notre gratitude d'avoir accepté l'anonymat qui nous a permis de tourner les ordonnances raciales d'inspiration allemande.

Je suis très heureux de pouvoir enfin remercier publiquement M. EVARD d'avoir également bien voulu remplacer provisoirement et anonymement notre Rédacteur en chef adjoint, obligé de s'exiler pour échapper aux odieuses poursuites allemandes. M. KRAVTZOFF nous revient avec le grade de capitaine, ayant fait partie des toutes premières troupes anglaises ayant participé au débarquement d'Arromanches; il reprendra très prochainement parmi nous les fonctions que l'amical désintéressement de M. EVARD a permis de lui conserver en titre.

Je ne sais trop comment exprimer sans me répéter d'année en année, ce que nous devons au dévouement de nos chefs de rubrique, M. VELLUZ, malgré une lourde direction technique; M. GUÉRIN, en dépit d'une charge de cours à Nancy, et M. HARISPE ont continué à assurer la publication de notre Bulletin de Documentation. Leur amical concours a permis de pallier à bien des difficultés dues à la période de désorganisation que nous avons traversée.

G. CHAMPETIER,
Rédacteur en Chef du Bulletin.

EXTRAITS DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 23 MARS 1945.

Présidence de M. G. VAVON, Vice-Président.

Le procès-verbal de la Séance précédente est adopté.

Sont nommés Membres de la Société :

MM. LEVAN, CHALAUST, ECARY, BRISSON, Jean ROBERT, Jacques ROBERT, POIRIER, BLAISE, VIDALENC, WEIMANN, BARBIER, RIVIÈRE, GERLINGER, CHATARD RICHARD, BESSON.

Sont présentés pour être nommés Membres de la Société :

M^{lle} Marguerite PHILIPPS, étudiante en pharmacie, 9, rue Lalo, Paris (16^e), présentée par MM. DELABY et LAURENT.

M. KOSERTCHOUX, Ingénieur-Chimiste à la Société Francolor, Usine d'Oissel (Seine-Inférieure), présenté par MM. Louis FROSSARD et SACK.

La Société a reçu l'ouvrage suivant : *Le Problème de la réactivité des combustibles solides*, par Henri GUÉRIN, Maître de recherches, chargé de cours à la Faculté des sciences de Nancy. Préface de M. P. LEBEAU, Membre de l'Institut. Dunod, Paris, 1945.

M. L. DOMANGE communique « *sur quelques particularités relatives à la réduction des sels stanniques par le sulfate chromeux* ».

Les solutions stanniques ne se comportent pas toutes de la même manière vis-à-vis des réducteurs tels que le sulfate chromeux. Les expériences décrites montrent que, si les solutions de chlorure stannique sont facilement réduites en chlorure stanneux, puis en étain, il n'en est pas de même des solutions de sulfate stannique. Par suite, les règles établies pour la prévision des réactions à partir des potentiels d'oxydo-réduction ne doivent être appliquées qu'à des solutions dont l'ionisation est certainement identique à celles des solutions qui ont servi à l'étude de ces potentiels.

Catalyse des réactions magnésiennes par quelques chlorures métalliques, par MM. G. VAVON et G. QUESNEL.

Nous avons étudié l'action catalytique du chlorure ferrique sur certaines réactions magnésiennes :

1^o *Oxydation*. — Cl_2Fe change totalement l'allure de l'oxydation des magnésiens aromatiques (mais non aliphatiques). Le volume d'oxygène fixé tombe de 18 litres à 8 litres par molécule de magnésien, le rendement en phénol n'est que de 7 0/0, le produit principal étant le dérivé diarylé (40 à 60 0/0);

2^o *Action des chlorures d'acide*. — Cl_2Fe apporte une augmentation de 8 à 25 0/0 au rendement en cétone.

D'autre part nous avons comparé la catalyse des chlorures de fer, de cobalt et de nickel dans l'action des halogénures RX sur les magnésiens aromatiques ArMgX . Le chlorure de fer seul catalyse la formation de carbure mixte R-Ar (40 0/0 à 50 0/0); au contraire, les chlorures de cobalt et de nickel conduisent au carbure diarylique Ar-Ar (80 à 90 0/0).

SÉANCE DU VENDREDI 13 AVRIL 1945.

Présidence de M. M. TIFFENEAU, Président.

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Sont nommés Membres de la Société : M^{me} PHILIPPS et M. KOSERTCHOUX.

Sont présentés pour être nommés Membres de la Société :

M. Marcel LE PEINTRE, Ingénieur-Chimiste I. C. P., licencié ès sciences, 43, rue Gazan, Paris (14^e), présenté par MM. MARQUIS et BARBOT.

M. Georges GALLON, Ingénieur civil des Mines, Acieries d'Imphy (Nièvre), présenté par MM. CHEVENARD et TARADOIRE.

Le pli cacheté n° 909 a été déposé le 6 avril 1945 par les Établissements A. CAISIA.

M. J. DUCASSE communique *Sur l'alcoolyse par une méthode polarimétrique et son application à l'étude de l'action de l'anhydride acétoformique sur les phénols.*

Poursuivant l'étude de l'alcoolyse par une méthode polarimétrique et ayant déjà montré en collaboration avec M. VAVON (*Bull. Soc. Chim.* [5], t. 11, p. 194) le parallélisme existant entre les vitesses d'alcoolyse des alcools primaires, secondaires et tertiaires, avec la saponification de leurs esters, j'ai cherché, sur quelques exemples, si l'empêchement stérique joue le même rôle dans les deux phénomènes.

L'étude de la menthololyse des acétates d'isopropylcarbinol, de dipropylcarbinol et de diisopropylcarbinol donne des rapports de vitesses qui sont entre eux comme les nombres 1, 0,5 et 0,25 dans les trois cas étudiés. L'alcoolyse est beaucoup moins sensible à l'effet stérique que la saponification des phthalates acides de dibutylcarbinol et de dipseudobutylcarbinol dont les constantes de vitesse sont dans le rapport 1 et 1/140 (VAVON et ZAREMBA, *Bull. Soc. Chim.*, 1931, 49, 1859).

D'autre part, j'ai mis en évidence l'effet polaire dans l'alcoolyse en déterminant les vitesses de menthololyse des acétates de phénols tels que : acétate de phényle, de thymyle, de paranitrophénol et de salicyle qui sont entre elles comme les nombres : 1, 1, 2 et 5.

Enfin utilisant la connaissance de l'inégalité des vitesses de menthololyse des formiates et acétate de phényle j'ai pu montrer dans la réaction de BÉHAL que l'anhydride acéto-formique donne avec les phénols un mélange de formiate et d'acétate où domine le formiate, fait qui avait échappé à l'auteur.

M. Th. TRAYNARD fait un exposé sur la *Photométrie dans l'effet Raman. Application de l'analyse quantitative.*

Dans une précédente communication, l'auteur a montré que l'effet Raman était quantitatif au moins en ce qui concerne des mélanges de carbures. L'étude est continuée de façon plus systématique en envisageant des mélanges de plus en plus anormaux :

Mélange benzène-cyclohexane ; benzène-tétrachlorure de carbone ; alcool allylique-tétrachlorure de carbone ; alcool allylique-eau ; acétone-chloroforme.

On constate l'existence d'anomalies qui, faibles pour des mélanges presque normaux deviennent très importantes dans le cas de mélanges vraiment anormaux comme le mélange acétone-chloroforme.

SÉANCE DU VENDREDI 27 AVRIL 1946.

Présidence de M. M. TIFFENEAU, président.

Sont nommés Membres de la Société :

MM. LE PEINTRE ET GALLON.

Sont présentés pour être nommés Membres de la Société,

M. Alfred WEILL, ingénieur chimiste, 12, rue Marceau, à Ivry (Seine), présenté par MM. DELAËY et CHAMPETIER.

M. André GUILLOT, licencié ès sciences, chargé de mission au Ministère du Ravitaillement, laboratoires de la section technique, 8, boulevard des Invalides, Paris (7°), présenté par MM. R. GUILLEMET et P. PRÉCEPTIS.

M. René DERENNESNIL, ingénieur-chimiste, licencié ès sciences, laboratoire de Chimie A, 1, rue Victor-Cousin, Paris (5°), présenté par MM. G. VAVON et E. BOURLANO.

Les plis cachetés suivants ont été déposés à la Société :

Le n° 910 par M. MENTZER et M^{lle} BILLET, le 19 avril; le n° 911 par M. QUEVAU-VILLIER, le 21 avril.

La Société a reçu le 21 avril de la Chemical Society de Londres, le télégramme suivant :

« We the officers council and fellows present at 104th anniversary meeting of Chemical Society to day send hearty greetings to our colleagues in the Société Chimique de France. We rejoice that your country is now free from the foreign invader. We are confident that allies will achieve complete victory over common foe and will work together for betterment of mankind.

W. N. HAWORTH, *président*.

Notre Président a immédiatement fait câbler une réponse dans les termes suivants :

« M. le Président de la Chemical Society,

Nous partageons votre enthousiasme pour la victoire prochaine et votre foi dans l'avenir de l'humanité. Nous admirons les immenses efforts et les lourds sacrifices de la nation anglaise et de ses alliés pour libérer la France et nous restons profondément fidèles à l'amitié franco-britannique. Nous vous adressons tous nos vœux pour la prospérité de la Chemical Society à l'occasion du 104^e anniversaire de sa fondation. TIPPENEAU. »

M. J. AMIEL, en son nom et celui de M^{lle} GOURDONNEAU et M. R. VAUTHIER, expose une contribution à l'étude des sulfates ferriques.

Les travaux effectués en 1922 pour déterminer les courbes isothermes du système ternaire : oxyde ferrique, anhydride sulfurique et eau, ne font pas mention d'un certain nombre de sulfates ferriques décrits auparavant par RECOURA. Nous avons jugé utile de reprendre cette étude. Par des méthodes tantôt identiques et tantôt analogues à celles de RECOURA, nous avons obtenu notamment : le sulfate ferrique anhydre $(\text{SO}_4)_2\text{Fe}_2$, deux variétés, l'une jaune, l'autre blanche, d'un sulfate hydraté de formule $(\text{SO}_4)_2\text{Fe}_2 \cdot 9\text{OH}_2$, l'acide ferrisulfurique : $(\text{SO}_4)_2\text{Fe}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}_2 \cdot 8\text{OH}_2$, ou $[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]\text{H} \cdot 4\text{OH}_2$, et un sulfate basique dont l'état d'hydratation est mal défini. Nous avons déterminé les spectres de diffraction X de ces composés par la méthode des poudres cristallines et mesuré leur susceptibilité magnétique à 10° C. Nos travaux confirment ceux de RECOURA. En particulier, les mesures magnétiques prouvent bien que les sulfates ferriques hydratés blanc et jaune sont deux isomères. Un mémoire paraîtra au Bulletin.

M. R. LOMBARD communique une note sur l'obtention et les propriétés de l'acide dextropimarique.

Une précédente communication a été consacrée à l'exposé d'une méthode de dosage des trois acides :

L'acide dextropimarique;

L'acide lévopimarique;

L'acide dextrosapinique,

qui constituent la plupart des galipots de pin.

L'application de cette méthode montre que le galipot de pin maritime est l'un des plus riches en acide dextropimarique (teneur 30 0/0 environ), et pourra être avantageusement utilisé pour l'extraction de ce corps. L'auteur reprend, en la perfectionnant, la méthode basée sur le fractionnement du savon de soude du galipot en pimarates de sodium (dextropimarate + lévopimarate) et sapinates de sodium. Les perfectionnements apportés sont basés sur les remarques suivantes :

1° La détermination de la concentration de la solution d'un pimarate neutre

de sodium peut être faite en dosant la soude contenue dans le produit par l'acide sulfurique en présence de bleu de bromophénol;

2° Les sels de sodium des acides résiniques en solution aqueuse ont un pouvoir rotatoire sensiblement égal à celui que possèdent les acides eux-mêmes en solution alcoolique. Le fractionnement des savons de soude peut être suivi au polarimètre, en se basant sur les mêmes pouvoirs rotatoires que ceux auxquels on est habitué lorsqu'on manipule les acides;

3° Les solubilités des sels de sodium qu'il s'agit de séparer sont les suivantes :

Dextropimarate de sodium : moins de 4 g par litre,

Lévopimarate de sodium : 36 g par litre,

(à 10°)

Dextrosapinate de sodium : 100 g par litre.

Étant donnée la faible solubilité du dextropimarate de sodium, il peut être obtenu directement à l'état à peu près pur par cristallisation; la marche des cristallisations peut être suivie au polarimètre, et en déterminant la concentration des eaux-mères. On s'arrête lorsque celle-ci atteint 10 g au litre.

L'acide dextropimarique jouit de la propriété de s'hydrogéner en solution alcoolique, en présence de nickel Raney, à la température ordinaire, ce qui est dû au fait qu'il possède une double liaison extranucléaire. Les autres acides résiniques, dont les doubles liaisons sont intranucléaires ne s'hydrogènent pas dans les mêmes conditions.

M. DEMARCO, en son nom et celui de M. DERVICHIAN, fait un exposé *sur la détermination des températures de clarification des solutions de savons de Li, Na, K, Rb, Cs.*

Les savons ne donnent des solutions stables et limpides qu'au-dessus d'une certaine température qui ne varie que relativement peu avec la concentration. La détermination de cette température peut se faire d'une façon très simple comme s'il s'agissait d'un point de fusion. Cette température varie avec la longueur de la chaîne de l'acide gras; Krafft (d'où le nom de *point de Krafft*) avait déjà remarqué que pour les savons de Na elle correspondait à peu de chose près au point de fusion de l'acide correspondant. Mais ce n'est là qu'une coïncidence, car pour un même acide gras le point de Krafft varie avec la nature du cation; c'est ainsi qu'il est bien connu que les savons de K ont un point de clarification inférieur à celui des savons de Na. Les auteurs se sont proposés d'étendre l'étude de l'influence du cation à tous les métaux alcalins en vue de vérifier si, pour un même acide gras, il existe une variation régulièrement décroissante lorsque l'on passe du savon de Li à celui de Cs, vérifiant ainsi la série de Hofmeister bien connue dans la chimie des solutions colloïdales. Ainsi qu'on pouvait s'y attendre les sels de Li des acides gras ont un point de Krafft très élevé, souvent supérieur à 100°. Par contre au lieu de décroître, progressivement, après le K, on constate une remontée du point de Krafft lorsque l'on passe aux savons de Rb et de Cs, les variations de la température de clarification devenant d'ailleurs beaucoup moins marquées d'un cation à l'autre.

SÉANCE DU VENDREDI 11 MAI 1945.

Présidence de M. M. TIFFENEAU, Président.

Assemblée générale.

En ouvrant l'Assemblée générale, M. TIFFENEAU, Président, tient à associer la Société Chimique à la victoire des Alliés : l'Allemagne qui poursuivait des conquêtes territoriales, mais aussi l'asservissement de la pensée française est enfin vaincue.

Mais il faut que la Chimie française contribue pour sa part à la victoire commune et qu'elle reprenne son activité nécessairement interrompue par les dures circonstances de l'occupation. Bientôt nous allons pouvoir reprendre nos recherches et notre Bulletin retrouvera sa physionomie habituelle; aussi notre Président invite nos Membres à adresser au plus tôt leurs mémoires à la Rédaction du Bulletin; en dépit de la crise du papier, nous espérons pouvoir les publier à échéance aussi courte que possible.

L'Assemblée générale adopte à l'unanimité le rapport de M. O. BAILLY, Vice-Président, sur les comptes de l'exercice 1944.

Le Président remet ensuite les prix aux lauréats de la Société Chimique pour l'année 1945.

Prix Le Bel.....	MM. Jean LECOMTE. Jean-Paul MATHIEU. Marcel FRÈREJACQUE.
Prix Ancel.....	M ^{lle} Françoise MAHN. M. Jacques BÉNARD.
Prix Adrian.....	M. Charles GLACET.

L'Assemblée générale ratifie à l'unanimité la proposition du Conseil de la Société Chimique nommant Présidents d'Honneur MM. G. BERTRAND et M. DELÉPINE.

M. DELAËY, Secrétaire général, évoque dans les termes suivants la mémoire de notre Vice-Président BERR, décédé en septembre 1944, à Auschwitz, victime des sévices allemands dans ce camp de représailles.

Raymond BERR naquit à Paris le 30 juillet 1888, dans un milieu juridique où, selon la juste remarque de M. le Président DUCHERMIN, il avait appris de bonne heure « le respect des engagements et la rigueur des impératifs catégoriques ». Plusieurs de ses ancêtres s'étaient déjà distingués au Service de la patrie, en particulier son grand-père, Maurice Lévy, Ingénieur des Ponts et Chaussées, Professeur au Collège de France, qui présida l'Académie des sciences, après avoir auparavant doté en quelques mois les armées de Gambetta de 1.800 pièces d'artillerie, au prix de mille difficultés, durant la guerre de 1870.

Cette puissance de travail lui fut léguée, ce qui n'exclut pas l'effort d'une intelligence très éveillée; à 15 ans notre lycéen se voit attribuer un 2^e prix de mathématiques au concours général et, quelques années plus tard, il sort troisième de l'École Polytechnique. Il passe ensuite à l'École Nationale supérieure des Mines qui le retient en 1913 au titre de préparateur auxiliaire de minéralogie. Entré au corps des Mines l'année suivante, il est nommé, à 26 ans, Professeur de Chimie et de Géologie à l'École de Saint-Étienne.

Pendant la première guerre mondiale, Raymond BERR accomplit vaillamment son devoir patriotique. Lieutenant au 33^e régiment d'artillerie, il est décoré de la Croix de guerre en 1915, après les combats de Rambervilliers. Blessé, il est promu capitaine, puis il est nommé au titre d'adjoint au Chef du service des explosifs au Ministère de l'Armement. Après la guerre, il reste attaché au Service des Poudres : Ingénieur principal de réserve en 1922, il est Ingénieur en chef en 1930. Sa belle conduite, les services rendus lui valent la Croix de chevalier de la Légion d'honneur en 1921 à titre militaire; la rosette lui viendra ensuite, en 1930.

Après un court passage au cabinet du général MAUCLÈRE, Commissaire général à la reconstitution des Régions libérées (1918-1919), M. DONAT-AGACHE, Président des Établissements KUELMANN lui offre le poste de Directeur général adjoint

de cette importante Société. Ses qualités sont bien vite appréciées puisqu'il est nommé Directeur général dès 1920 : son dynamisme avait pu donner sa mesure dans la reconstruction des usines situées dans le Nord et dévastées par l'ennemi ; ici les chiffres sont éloquentes : la production passe de 15.000 tonnes en 1919 à 145.000 en 1921 et 212.000 en 1922.

Ces remarquables résultats ne sont qu'un prologue à l'œuvre industrielle de Raymond BERR, d'ailleurs interrompue si prématurément et c'est dans la voie de l'indépendance nationale, du progrès des méthodes de travail, voire même de l'exportation qu'il oriente le département des industries minérales, spécialement celui des engrais azotés et phosphatés dont il assume la direction. Aux Établissements KUHLMANN, on se souvient de ses conceptions, hardies à l'époque, dans la fabrication de l'acide phosphorique et des engrais ternaires, dans la production du sulfate d'ammonium à l'aide du gypse, dans la chimie des hautes pressions : alcool méthylique, essences synthétiques, dérivés éthyléniques. Chemin faisant, il complète la politique d'expansion géographique préconisée par DONAT-ARACHE : acquisitions d'usines, participations dans d'autres Sociétés, créations d'établissements nouveaux, fusions avec des firmes similaires, etc... sont autant de problèmes qui se proposent à la perspicacité, au discernement et à la finesse de ce chef d'industrie énergétique, par ailleurs psychologue avisé, doué d'un robuste bon sens.

Un reflet de ces multiples réalisations apparaît dans les rares mais très denses publications que nous avons de lui ; elles portent ces titres évocateurs : « Une évolution nouvelle de l'industrie chimique », communication à la Société des Ingénieurs civils de France, qui fut reproduite dans de nombreux journaux scientifiques français et étrangers, en même temps qu'elle lui valut le prix Nozo en 1927 ; ou encore « L'essor de la chimie industrielle : de Frédéric Kuhlmann à Marcellin Berthelot », discours très remarqué qu'il prononça le 13 janvier 1939, lors de son élection à la Présidence de cette Société. Notons aussi une conférence très documentée sur « l'évolution de l'industrie des engrais chimiques », faite en 1930 au Conservatoire des Arts et Métiers et publiée dans le *Bulletin de la Société d'encouragement pour l'Industrie nationale* qui contient aussi « La technique chimique devant la crise », discours de clôture du Congrès de Chimie industrielle de 1933.

Son autorité, affirmée par un labeur incessant, l'amène tout naturellement dans les conseils de maintes sociétés scientifiques. Faute de place, on nous excusera d'une trop sèche énumération. Membre de quatre Conseils de perfectionnement (Institut industriel du Nord, Institut de Chimie appliquée de l'Université de Paris, Conservatoire national des Arts et Métiers, École Nationale supérieure des Mines), il siège également au Conseil de la Société des Amis de l'École Polytechnique et à celle de l'École Centrale des Arts et Manufactures, comme aussi au Conseil de la Société d'encouragement pour l'Industrie nationale. De 1934 à 1940, il se prodigue avec un dévouement inlassable à la Présidence du Centre de perfectionnement technique créé à la Maison de la Chimie ; et dès la fondation d'un Centre national de la Recherche scientifique appliquée, il fera partie du Conseil chargé de la coordination des travaux dans ce domaine. Mais nous avons gardé pour la fin de ce paragraphe l'hommage que lui a rendu notre Groupement en le nommant Membre du Conseil en 1936, puis Vice-Président en 1939, pour le concours si empressé qu'il apporta toujours de si bonne grâce aux travailleurs scientifiques et à leurs recherches.

Dans le silence de la retraite qui lui fut infligée par les occupants, depuis l'armistice jusqu'à sa déportation en mars 1944, il ne nous cachait pas son contentement et il se plaisait à nous témoigner sa reconnaissance pour notre attitude de résistants aux injonctions de l'ennemi qui prétendait nous contraindre à nous séparer de quelques collègues — dont lui-même — parmi les plus estimés. Et c'est pour nous une vive satisfaction, de lui avoir procuré cette joie au milieu des avanies et des épreuves qu'il endura si stoïquement ; ce fut notre témoignage à la droiture de son caractère, à sa haute valeur morale, aux marques d'encouragement et d'amitié qu'il nous donnait en toutes circonstances.

Parallèlement, ses fonctions professionnelles le portèrent à la Vice-Présidence de l'Union des Industries chimiques, à la Présidence du Syndicat de la Grande Industrie chimique, à celle du Groupement des Superphosphates puis du Groupement international de ces engrais, etc... Les conflits d'intérêts ou de conceptions n'eurent pas de meilleur arbitre, de plus courtois conciliateur que le regretté Raymond BERR.

Juin 1940..., notre débâcle momentanée. M. R. P. DUCHEMIN, Président des Établissements Kuhlmann, lui propose une mission lui permettant de se soustraire au joug de l'envahisseur et à ses graves conséquences pour lui-même et sa famille. Sa fermeté d'âme, son courage civique lui dictent un refus ; et il devient Conseil de ces Établissements, cependant qu'il continue d'en assurer la direction dans la clandestinité, puisqu'il se voit seulement et momentanément dépossédé de la signature. En juin 1942, il subit trois mois d'internement à Drancy, d'où l'on parvient à le faire libérer. Pour cet élargissement, l'occupant exige qu'il demeure

à Paris, sans paraître au Siège des Établissements Kuhlmann, sans participer à aucune réunion extérieure. En dépit de la stricte observance de ces engagements, la Gestapo arrête notre Vice-Président, M^{me} BERR et une de leurs filles, le 1^{er} mars 1944; c'est la déportation, le chemin vers l'inconnu. Nous savons seulement qu'il est décédé en septembre dernier, au camp d'Auschwitz de triste renommée, à la suite, dit-on, d'un phlegmon de la jambe; mais les récits sur la brutalité exercée dans de tels lieux, les raffinements de cruauté qui nous sont révélés chaque jour posent un douloureux problème sur les conditions de son séjour dans cette geôle germanique.

Ce grand serviteur de l'industrie chimique française n'aura pas connu la joie insigne de la Victoire, et notre patrie se voit privée d'un de ses plus intelligents artisans de son relèvement.

Nous nous inclinons devant la douleur de M^{me} BERR, que nous souhaitons libérée ainsi que sa fille et nous prions ses autres enfants d'être notre interprète pour lui présenter à son retour de captivité la respectueuse expression de notre sympathie très attristée, en nous permettant d'espérer que l'amertume de nos regrets soit un léger apaisement à son chagrin et à sa consternation.

Assemblée ordinaire.

Sont nommés Membres de la Société : MM. DERENEMESNIL, GUILBOT et WEILL.

Sont présentés pour être nommés Membres de la Société :

M. Jacques HESSEL, Ingénieur-Chimiste, 24, rue Vital-Caries, Bordeaux (Gironde), présenté par MM. QUELET et LAUOERY.

M. Jean-Paul MATHIEU, Maître de conférences à la Faculté des sciences de Lille, 1, rue Victor-Cousin, Paris (5^e), présenté par MM. COTTON et DELÉPINE.

La Société a reçu l'ouvrage suivant : *Le présent et l'avenir des matières plastiques*, par J. DELORME, Ingénieur-Chimiste E. C. I. L., Ingénieur-Conseil, Éditions Arthaud, 6, rue de Mézières, Paris, 1944.

M. E. BOURLAND, au nom de M. VAVON et au sien communique *Sur la coupure des éthers oxydes par les magnésiens*.

Les auteurs ont étudié, en particulier, la réaction entre C_6H_5MgBr et les éthers allyliques des phénols.



la vitesse dépend beaucoup de la structure du phénol; elle passe de 1 à 30, 67, 148, du phénol au trichloro, tribromophénols et au galacol.

Le fer (addition de Cl_2Fe au magnésien) est un catalyseur très actif; à la concentration de 1 0/0 par rapport au magnésien, il multiplie la vitesse par 190 dans le cas de l'éther allylique du galacol.

Cette catalyse ne se produit que pour les éthers allyliques ou cinnamyliques et non pour les éthers benzyliques ou aliphatiques, contrairement à ce qui a lieu dans la condensation entre halogénures et magnésien, ou Fe catalyse, quelle que soit la structure de l'halogénure.

M. BUU-HOI, en son nom et celui de M. CAONIAN, communique *sur l'emploi de l'empêchement stérique dans la détermination de certaines cétones de la série des stérols*.

Les auteurs montrent la possibilité d'utiliser le phénomène de l'empêchement stérique pour l'étude de certains problèmes dans la chimie des stérols.

M^{me} RAMART insiste pour que les résumés donnés par les auteurs concernant leurs communications soient suffisamment explicites. Les discussions s'en trouveront grandement facilitées.

Au sujet de la communication de MM. BUU HOI et CAONIAN, M^{me} RAMART présente les remarques suivantes :

6. *Sur quelques réactions de l'hypochlorite d'éthyle*; par MM. MOUSSERON et FROGER.

7. *Sur l'amination de quelques cétones alicycliques*; par M. MOUSSERON.

8. *Préparation et constantes de quelques carbures de la série du cyclohexadiène*; par MM. MOUSSERON et WINTERNITZ.

9. *Action de l'acide chlorhydrique sur quelques alcoyl-1-cyclohexadiènes-2.6*; par MM. MOUSSERON et WINTERNITZ.

10. *Sur les spectres Baman de quelques cyclohexadiènes*; par MM. CANALS, MOUSSERON et WINTERNITZ.

11. *Sur la chloro-2-cyclohexylamine*; par M. MOUSSERON.

12. *Action des organo-magnésiens sur les cloro-2-cyclohexylamines*; par M. MOUSSERON.

13. *Sur un dosage titrimétrique de la magnésie calcinée*; par MM. REMY-GENNETÉ et HORVATH.

La magnésie calcinée se dissout souvent mal dans les acides; les auteurs ont utilisé comme dissolvant de la magnésie le chlorure d'ammonium suivant la réaction réversible :



La réaction peut être totale dans le sens gauche-droite si :

1° L'on opère avec un excès de chlorure d'ammonium;

2° L'on élimine l'ammoniac par distillation; ici, c'est la base forte que l'on veut doser d'après la quantité d'ammoniac qu'elle a chassée.

L'ammoniac est distillé comme d'habitude, après passage dans un réfrigérant, dans un vase Frésenius avec boules de sûreté contenant un excès d'acide sulfurique titré que l'on titre en retour par de la soude (0,2 g de OMg, 5 g de chlorure d'ammonium dissous dans 200 cm³ d'eau; on distille environ 100 cm³ qu'on recueille dans 40 cm³ d'acide sulfurique N/2).

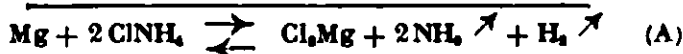
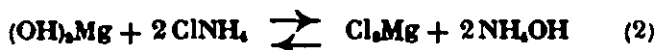
Des essais ont été faits avec du nitrate de magnésium calciné de façon à le transformer en magnésie; des résultats concordants ont été observés. A titre de vérification, le magnésium est dosé dans la solution contenant le chlorure de magnésium par la méthode gravimétrique. Les auteurs ont eu soin de faire une distillation à blanc avec la même quantité de chlorure d'ammonium et d'eau et dans les mêmes conditions de distillation pour faire une correction due au départ d'un peu d'ammoniac par légère hydrolyse, dès 100°, du chlorure d'ammonium.

La concordance avec le dosage gravimétrique est assez bonne (ordre de 1 0/0). Le dosage est très rapide.

Des essais sont en cours avec de la magnésie commerciale.

14. *Sur un dosage titrimétrique du magnésium métallique*; par M. REMY-GENNETÉ.

L'auteur a indiqué précédemment (ce *Bulletin*, 1934, 1, 1674), que le magnésium redistillé dans le vide décompose l'eau à la température ordinaire; la réaction se poursuit avec dégagement d'hydrogène, pendant plusieurs heures, puis s'arrête quand le métal est enrobé d'une couche de magnésie. Mais, si l'on ajoute à l'eau un dissolvant de la magnésie, en l'espèce du chlorure d'ammonium, la réaction se poursuit jusqu'à disparition totale du métal. (Réaction déjà signalée par MURAOUR, C. R., 1900, 130, 140).



La réaction totale (A) doit être complète si l'on emploie un excès de chlorure d'ammonium et si l'on fait disparaître l'ammoniac.

S'inspirant de ces remarques, l'auteur propose deux modes de dosage du magnésium métallique.

Premier mode de dosage. — 0,2 g de magnésium sont traités par 5 g de chlorure d'ammonium dissous dans 200 cm³ d'eau et l'ammoniac est recueilli par distillation

dans un excès d'acide sulfurique normal. On titre en retour par de la soude normale. On fait, comme dans le dosage de la magnésie, un essai à blanc pour correction d'hydrolyse.

Deuxième méthode. — Puisque le magnésium se dissout à froid dans une solution de chlorure d'ammonium, on peut opérer sans aucune distillation.

Dans un erlenmeyer de 700 à 800 cm³ muni d'un bouchon de caoutchouc traversé par un tube à brome et d'autre part par un tube abducteur terminé par une boule et un tube effilé plongeant dans un verre à pied, on attaque 0,2 g de magnésium par une solution de chlorure d'ammonium (200 cm³ à 2,5 0/0); dans le verre à pied on a eu soin de mettre une partie aliquote de 40 cm³ d'acide sulfurique N (de façon à réaliser une soupape pour le dégagement gazeux). Quand la dissolution est terminée, on ajoute par le tube à brome le reste des 40 cm³ d'acide sulfurique N qui sont destinés à neutraliser l'ammoniaque dissous dans la solution. L'excès d'acide est ensuite titré en retour par de la soude normale (en présence d'hélianthine).

On retrouve ainsi les chiffres de la première méthode.

N. B. — Une méthode mixte, qui consisterait à chauffer légèrement l'erlenmeyer employé dans le deuxième procédé, n'a pas donné de bons résultats. Les traces de métaux alcalins seraient évidemment dosées comme magnésium. Il faudrait alors faire une correction.

15. Sur un essai de préparation d'oxyde cuivreux pur; par MM. REMY-GENNETÉ et TÉRAUBE.

Les auteurs ont essayé d'utiliser, pour faire de l'oxyde cuivreux pur, le procédé préconisé par MM. Carrière et Raynaud, qui obtiennent l'hydroxyde cuivreux par électrolyse d'une solution de chlorure de sodium entre électrodes en cuivre pur (Communication à la Société Chimique, Section de Montpellier du 10 avril 1943).

Le produit colloïdal est filtré et lavé avec soin à l'eau chaude additionnée de quelques gouttes de formol jusqu'à élimination du chlorure de sodium. Le produit lavé est ensuite mis à sécher dans un vide d'environ 1/100^e de mm en présence d'anhydride phosphorique pendant une huitaine de jours et à l'abri de la lumière. Le produit est alors analysé (cuivre cuivreux et cuivre total).

Au moyen d'un petit four électrique, on chauffe ensuite avec précaution le composé tout en maintenant le vide en faisant fonctionner la pompe à vapeur de mercure. On chauffe à des températures croissantes, et, pour chaque température choisie, jusqu'à poids constant.

Pour l'analyse, on dose le cuivre cuivreux sur une prise d'essai de 0,15 g que l'on dissout dans du sulfate ferrique acidulé par de l'acide sulfurique; on titre ensuite le sulfate ferreux formé par le permanganate N/10. Le cuivre total est déterminé sur une autre prise d'essai de 0,15 g par dissolution dans l'acide nitrique puis dosage par la méthode iodométrique. Par différence on a le cuivre cuivrique.

Ce travail a donné lieu aux conclusions suivantes:

1° Le produit initial est variable suivant les conditions d'obtention, variable d'aspect, couleur en particulier qui passe du jaune au rouge jusqu'au rouge brique;

2° Il est impossible d'éliminer totalement, malgré de très nombreux et longs lavages, le chlorure de sodium retenu par le composé colloïdal;

3° Malgré toutes les précautions employées, les auteurs n'ont pu éliminer le cuivre cuivrique soit qu'il préexiste antérieurement au lavage, soit qu'il se forme au lavage, puis au chauffage;

4° La chauffe à une température de 140° environ ne modifie pas sensiblement la teneur en cuivre cuivreux par rapport au simple séjour dans le vide à la température ordinaire;

5° La chauffe vers 220° l'a améliorée au moins dans un cas;

6° La chauffe à plus haute température ne doit être faite qu'avec grande circonspection pour éviter les réactions d'équilibre entre les divers oxydes.

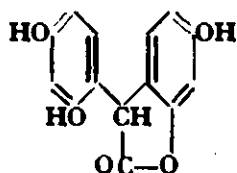
A titre d'exemple, un produit jaune titrait 69,35 0/0 de cuivre cuivreux (soit 78 0/0 de OCu_2) et 13,88 de cuivre cuivrique; un produit rouge a donné 83,60 de cuivre cuivreux, soit 93 0/0 de OCu_2 , et 2,06 de cuivre cuivrique.

16. Antioxydation de la lactone 1.3-1'.3'-tétrahydroxydiphénylacétique; par MM. VIÈLES et BADRÉ.

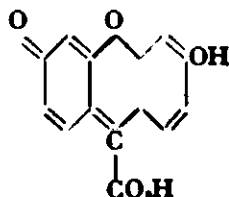
Cette lactone s'obtient facilement, comme l'ont montré VIÈLES et BADRÉ (*Bull. Soc. Chim.*, V, t. 10, p. 45), par action du résorcinol sur l'acide glyoxylique:

1° En milieu basique cette lactone est saponifiée et fournit des solutions fortement colorées, dépourvues de fluorescence, violacées en milieu aqueux, bleues dans l'acétone. Ces solutions absorbent rapidement, à froid, l'oxygène, à raison d'un volume exactement par mole de lactone, en devenant jaunes et douées d'une intense fluorescence vert-jaune apparaissant, en lumière de Wood aux pH supérieurs à 1,2.

L'un des produits d'oxydation de la lactone a été obtenu en oxydant complètement par l'oxygène ou l'air une solution alcoolique à 1/50 additionnée de la quantité de soude correspondant à la saponification. La liqueur obtenue, traitée par une solution acide normale en quantité équivalente à la soude fournit aussitôt un précipité jaune. On le purifie par dissolution dans l'eau chaude, par refroidissement on obtient un précipité cristallin jaune vif. Ce corps chauffé à 100° perd de l'eau et se transforme en un composé rouge foncé. Voici les formules attribuées à ces composés :



(I) Lactone (incolore)



(II) Composé rouge

(solutions alcalines jaunes à fluorescence verte)

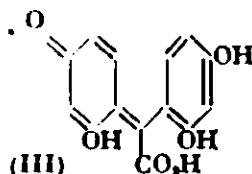
Le dérivé (II) ne constitue, en réalité, que le quart du produit d'oxydation alcaline, le reste est constitué par un mélange d'au moins deux autres isomères (ou polymères) dont l'un se présente sous forme d'une substance amorphe brun foncé dont les solutions alcalines sont mauves et douées d'une très remarquable fluorescence bleue apparaissant brusquement à pH 6,7.

2° En solution dans l'acide sulfurique concentré la lactone fixe encore l'oxygène à froid et la solution prend rapidement la teinte bleue foncée. Cette teinte est identique à celle qui caractérise l'un des dérivés de condensation du résorcinol avec l'acide oxalique décrit précédemment par Viéles et Badré et dont la production permet comme l'a montré BADRÉ (*Bull. Soc. Chim.*, V, t. 10, p. 46), d'interpréter la réaction de Chernoff-Pesetz utilisée pour caractériser des traces d'acide oxalique.

17. Condensation du résorcinol avec l'acide oxalique : par MM. VIÉLE et BADRÉ.

Les auteurs pensent avoir réussi à isoler, à l'état de pureté, parmi plusieurs autres substances colorées formées simultanément, la substance responsable de la « réaction de Chernoff-Pesetz ».

Ainsi qu'il a été déjà signalé (*Bull. Soc. Chim.*, V, t. 10, p. 45), cette substance s'obtient en condensant à 130° l'acide oxalique avec le résorcinol. C'est un solide amorphe faiblement coloré en jaune donnant des solutions jaunes, dépourvues de fluorescence. D'après les cryoscopies, les dosages acidimétriques, l'acétylation (obtention d'un dérivé nonacétylé incolore), l'halogénéation, cette *résorcinol-oxaléine* proviendrait de la condensation de trois molécules du produit d'oxydation de la lactone de l'acide 2-4 2'-4' tétrahydroxy-diphényl-acétique, c'est-à-dire de l'acide tétrahydroxybenzilique ou, plutôt de son produit de déshydratation (III).



(III)

La coloration bleue en présence d'acide sulfurique concentré disparaît par dilution, en laissant une solution jaune rougeâtre, qui redevient bleue par addition d'une quantité suffisante d'acide sulfurique concentré. Le corps bleu lui-même n'a pu, pour cette raison être isolé et sa constitution reste donc encore inconnue. C'est peut-être un sel de carbinol provenant de l'addition d'une molécule d'acide sulfurique sur le corps (III) provenant de la dépolymérisation de l'oxaléine en milieu sulfurique.

18. Sur la réduction de quelques sélénates (Zn, Cd, Mg) par l'hydrogène ; par MM. DOLIQUE et GÉNOIS.

Cette étude termine l'ensemble de nos recherches expérimentales sur la pyrolyse des sélénates des métaux de la série dite « magnésienne » et leur réduction par l'hydrogène.

Séléniate de zinc. — En atmosphère d'hydrogène et dans les conditions techniques qui seront précisées ailleurs, on ne retrouve plus que 83 0/0 de séléniate à 400° (la pyrolyse simple en laissait 95,9 0/0). A 500°, ces valeurs tombent respectivement à 0 et 46,5 0/0.

L'anhydride SeO_3 passe de 6,7 0/0 pour 400° à 59,7 0/0 pour 500° (en pyrolyse simple : 2,3 0/0 à 48,2 0/0).

La teneur en oxyde prend les valeurs 5,4, 58,2, 94 et 97,3 0/0 à 400°, 500°, 600° et 700°.

De 400° à 900°, il n'a pas été possible de caractériser le sélénure SeZn attendu ; ces résultats sont en contradiction avec ceux de Fonzes Diacon lequel avait noté l'existence d'un sélénure dont, à défaut d'analyse, il donna à l'époque une description microscopique.

Séléniate de cadmium. — Son comportement dans l'hydrogène, non étudié par Fonzes Diacon, mérite une mention particulière.

Tandis que l'on retrouvait, par exemple, en pyrolyse simple à 500° et 600°, 60,4 et 12,2 0/0 du sélénium sous forme de séléniate, dans le cas d'une pyrolyse en atmosphère d'hydrogène, ce sel a totalement disparu dès 400°.

Mais, d'autre part, contrairement aux séléniates précédemment étudiées (sauf celui de nickel), la forme finale sous laquelle on retrouve le sélénium n'est plus du tout l'anhydride SeO_3 , mais le sélénure SeCd . A 500°, l'analyse en révèle 54,4 0/0 dans la masse totale (en mol-g) et à 600°, la valeur notée atteint presque 96 0/0.

Séléniate de magnésium. — Fonzes Diacon a nettement séparé ce sel des séléniates alcalino-terreux qui, selon lui, fournissent seuls les sélénures correspondants. Mais ce chercheur n'a fourni aucune analyse démontrant bien la présence de séléniate, de sélénite ou du sélénium et nos conclusions sont en contradiction flagrante avec les siennes.

A la température de 500°, il est exact que la réduction a lieu sans dégagement de sélénium, mais il est faux de dire « sans dégagement d'anhydride sélénieux » puisque nous en retrouvons 10 0/0.

Il n'est pas davantage exact d'affirmer qu'en chauffant plus fortement dans un courant d'hydrogène « la réduction se poursuit mais avec mise en liberté de sélénure » puisque, aux températures échelonnées de 600° à 900° nous n'avons pu caractériser ni sélénure, ni sélénium, ni métal et qu'au surplus la teneur en SeO_3 s'est élevée de 79,4 à 97,8 0/0.

Deux conclusions d'ordre général résultent de nos expériences :

1° Le passage d'un courant d'hydrogène sur un séléniate à une température donnée tend à accélérer sa pyrolyse, en d'autres termes les températures de disparition de l'ensemble séléniate et sélénite sont plus basses dans le cas de la réduction que dans celui de la pyrolyse simple ;

2° L'ordre de classement des séléniates par sensibilité croissante à la réduction est presque superposable à celui qui tient compte de la sensibilité en l'absence d'hydrogène. Dans le cas de la réduction, c'est le séléniate de cuivre qui se montre le plus fragile.

A ce phénomène primaire de pyrolyse accélérée se superposent des phénomènes secondaires tels que :

a) La réduction de l'anhydride sélénieux en acide selenhydrique et la réduction de l'oxyde métallique en métal libre. C'est le cas du séléniate de nickel ;

b) La réduction sans lyse, c'est-à-dire la transformation totale de la molécule de séléniate avec transformation directe en sélénure. C'est le cas des séléniates de cobalt, de cadmium et de nickel.

Mais les sélénures qui prennent ainsi naissance n'offrent pas une égale résistance à l'action de la chaleur et la désoxygénation des sélénates par l'hydrogène ne saurait constituer un mode de préparation des sélénures. Ainsi, le sélénure de nickel apparu dès 500° est détruit vers 600°, et le sélénure de cobalt ne se forme qu'en petite quantité à 500°.

La méthode conviendrait seulement pour l'obtention du sélénure de cadmium avec un rendement moléculaire de 54,4 0/0 à 500° et de 95,7 0/0 à 600°.

SÉANCE DU 15 DÉCEMBRE 1944.

Renouvellement du bureau 1944-1945.

Président.....	MM. REMY-GENNETÉ.
1 ^{er} vice-président	CRISTOL.
2 ^e vice-président	CASTEL.
Secrétaire	GUITER.

Hydrolyse du chlorure ferrique,
par Émile CARRIÈRE et Maurice LAFITTE.

Le mémoire paraîtra au *Bulletin*.

Sur l'action du soufre sur la chaux,
au nom de M. Gabriel VALENSI et de la Société des Produits chimiques, Industriels
et Viticoles, de Beaucaire.

Contrairement à l'opinion de SANFOURCHE (*Bull. Soc. Chim.*, 5, 1943, 10, 472.) l'expérience montre que la réaction à l'ébullition du soufre sur la chaux conduit à un mélange d'hyposulfite et de sulfite, en contre-partie de la forme réduite polysulfurée. L'équilibre de décomposition de l'hyposulfite en sulfite et en soufre permet de calculer la répartition des deux états d'oxydation. L'hyposulfite, bien que toujours présent pratiquement, peut être abaissé à un taux très faible en opérant à une concentration suffisamment élevée. Il devient par contre rigoureusement exclusif à partir d'une dilution suffisamment grande, condition probable des essais de SANFOURCHE. Un mémoire détaillé paraîtra au *Bulletin*.

*Critique de la méthode réglementaire d'analyse
de mélanges sulfonitriques riches en acide nitrique,*
par Émile CARRIÈRE.

La méthode réglementaire d'analyse des mélanges sulfonitriques riches en acide nitrique, telle qu'elle était pratiquée dans les Poudreries en 1940, consiste à déterminer l'acidité totale sur une prise d'essai, puis à doser l'acide sulfurique sur une autre prise d'essai. « Pour le dosage de l'acide sulfurique, on pèse 5 g de mélange sulfonitrique, qu'on dilue dans 4 parties d'eau, on chauffe au bain-marie pendant 3 heures. Au bout de ce temps, l'acide nitrique est complètement évaporé. On titre l'acidité au moyen de la soude $N/2$. »

La méthode d'analyse des mélanges sulfonitriques, par évaporation de l'acide nitrique, suppose que l'acide sulfurique n'est point volatile par chauffage à 100° , durant 3 heures et qu'il n'y a que l'acide nitrique qui s'élimine complètement. L'évaporation de l'acide sulfurique ne peut être tenue pour négligeable dans de telles conditions, en accord avec les données sur les vapeurs d'acide sulfurique et d'eau qui se trouvent rapportées dans le tome II du *Traité de Chimie minérale*, de Pascal, p. 214 à 220.

Les résultats obtenus par la méthode réglementaire pour dix échantillons de mélanges sulfonitriques ont été inférieurs de 0,47 aux résultats obtenus par dosage de l'acide sulfurique sous forme de sulfate de baryum.

Dans la méthode réglementaire, l'acide sulfurique qui s'est évaporé est compté comme acide nitrique puisque ce dernier est dosé par différence.

Or, à 0,47 d'acide sulfurique correspond 0,61 d'acide nitrique. La composition moyenne des acides analysés était la suivante :

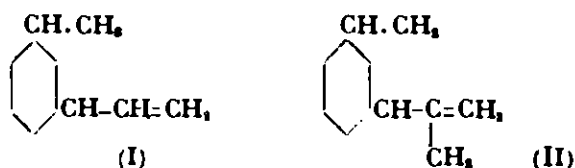
$$\text{OH}_2 = 17 \text{ 0/0} \quad \text{SO}_3\text{H}_2 = 39 \text{ 0/0} \quad \text{NO}_2\text{H} = 44 \text{ 0/0}$$

La méthode de dosage de l'acide sulfurique par simple évaporation conduit donc à attribuer à l'acide nitrique une valeur supérieure de $\frac{0,6}{44} = 1,3 \text{ 0/0}$ par rapport à la valeur réelle.

*Quelques carbures cyclaniques actifs
à double liaison extranucléaire, époxydes correspondants,*
par M. MOUSSERON, R. GRANGER et J. CLARET.

L'objet de ce travail est de comparer l'activité optique des hydrocarbures à double liaison extranucléaire et des époxydes qui leur correspondent, aux hydrocarbures éthyléniques et époxydes déjà étudiés.

1. *Hydrocarbures.* — Le méthyl-3-éthényl-1-cyclohexane (I) est obtenu par déshydratation thermique du méthyl-3 (éthylol-1₂)-1-cyclohexane (MOUSSERON et GRANGER, *C. R.*, 1942, 214, 881) en présence de chlorure de zinc, la déshydratation sulfurique donnant surtout l'éther correspondant; le carbure a été purifié par une distillation fractionnée très soignée. Le méthyl-3 (méthyl-1₂-époxy-1₂)-1-cyclohexane a été également préparé.



Un carbure beaucoup moins actif avait été obtenu par KIJNER et ZAVADOSLEY,

$[(\alpha)D = + 5^{\circ},86; + 9^{\circ},73; - 8^{\circ},06]$ à la suite d'une série de transformations passant par le carane et le méthyl-3-isopropylidène-cyclohexane ou à partir du bromo-1-méthyl-1-métaméthocyclohexyl-1-éthane (*J. Soc. phys. chim. R.*, 1911, 43, 688, 1132; *ibid.*, 1912, 44, 1554; *Zentralbl.*, 1912, 1, 456, 1713).

	Eb_{760}	d_{20}	n_D^{25}	$(\alpha)_{578}$	$(\alpha)_{544}$	$(\alpha)_{544}/(\alpha)_{578}$
Carbure I ...	146°	0,810	1,4513	+ 32°30	+ 37°03	1,144
Carbure II ...	163°	0,883	1,4524	+ 18°16	+ 20°86	1,149

Les carbures cyclaniques à double liaison juxtanucléaire étant lévogyres, on constate que l'éloignement du cycle de la double liaison s'accompagne d'une inversion du sens de la rotation.

II. *Époxydes*. — Ils ont été formés par oxydation perbenzoïque :

Époxyde I ..	82° (20 mm)	0,946	1,4605	+ 10°86	+ 12°23	1,13
Époxyde II ..	85°	0,950	1,4538	+ 5°6	+ 6°4 (c = 10/0, alcool)	

Le premier de ces époxydes avait été obtenu par BRAUN et TEUFFERT (*Ber.*, 1925, 58, 2210) par une voie très différente $[(\alpha)D = - 19^{\circ},54]$.

Chauffé en présence de chlorure de zinc, le méthyl-3 (époxy-1,1-éthyl)-1-cyclohexane subit une isomérisation et on peut caractériser dans le produit résultant du chauffage, le méthyl-3-éthylone-1-cyclohexane (semicarbazone F. 195°). La majeure partie semble toutefois être constituée par le méthyl-3-éthylal-1-cyclohexane.

Cette réaction rappelle l'isomérisation du méthyl-3 (époxy-1,1-éthyl)-1-cyclohexane conduisant à un mélange des deux cétones isomères (MOUSSERON, GRANGER et CLARET, *Bull. Soc. Chim.*, Montpellier, décembre 1943).

Sur la formation du cyclohexane-nitrile, par M. MOUSSERON, F. WINTERNITZ et P. FROGER.

Ce nitrile a été préparé par action du chlorure de cyclohexyl-magnésium versé lentement, sous pression d'hydrogène, dans une solution étherée de cyanogène (1); après rectification très soignée avec une colonne de 0 m. 60, on isole à côté du nitrile $Eb: 183^{\circ}-184^{\circ}$, un liquide visqueux, $Eb: 161^{\circ}$ qui après redistillation présente les constantes: $d_{20} = 0,9424$, $n_D^{25} = 1,4635$, qui par oxydation conduit à une cétone dont la semicarbazone est fusible à $166^{\circ}-167^{\circ}$.

Ce composé, formé en faible quantité (10 0/0) correspond au cyclohexanol; il ne peut provenir de l'oxydation du magnésien en cours d'expérience, mais paraît provenir d'une réaction secondaire, rappelant celles indiquées dans d'autres réactions (2).

Il a été montré que la formation du cyclohexanol devenait plus importante (25 0/0) si l'on renversait l'expérience, en ajoutant la solution de cyanogène à celle de magnésien, ce dernier étant donc en excès au moment de la réaction. On sépare ainsi une quantité réduite de nitrile à côté d'une certaine proportion de dicyclohexylcétone.

Il paraît se former en outre un carbure non saturé: $Eb_{16}: 135^{\circ}-140^{\circ}$, $d_{20}: 0,923$, $n_D^{25}: 1,4811$, fixant le brome (21 0/0), difficile à obtenir à l'état de pureté; ajoutons qu'il n'a pu être identifié ni cyclohexène, ni cyclohexanone.

Le mécanisme de formation de cyclohexanol à côté du cyclohexane-nitrile dans la réaction du cyanogène sur le magnésien, n'a pu être élucidé.

(1) GRIGNARD, *C. R. Ac. Sc.*, 1911, 152, 380; BELLET, *Th. Sc.*, Paris, 1933, p. 45; GRIGNARD, BELLET et COURTOT, *Ann. Chim.*, 1915, 4, 28. — (2) MOUSSERON et GRANGER, *C. R. Ac. Sc.*, 1937, 204, 986.

Quelques méthyl 3-alcoylaminocyclohexanes actifs, par M. MOUSSERON.

Nous avons envisagé la réaction d'amination par action du couple Ni-Zn sur la cyclohexanone en présence de méthyl- ou d'éthylamine, par extension de la technique de HARLAY (1); ainsi le N-méthylaminocyclohexane prend naissance: $Eb: 145^{\circ}$, $d_{20} = 0,868$, $n_D^{25} = 1,4530$.

Signalons la synthèse de l'éphédrine par réduction de la phénylpropane-dione en présence de méthylamine (2).

Le méthyl-3 (N-méthylamino) cyclohexane est obtenu par action prolongée d'une solution de méthylamine en présence de Ni-Zn sur la méthyl-3 cyclohexanone

active avec un rendement de 35 0/0; l'amine Eb : 161°-162° est constituée par ses deux stéréoisomères dont l'un prédomine (90 0/0) comme il a été montré (3) lors de la préparation du méthyl-3 aminocyclohexane par une voie identique.

Le chlorhydrate, recristallisé dans un mélange d'éther et d'acétone, permet la séparation de l'un des isomères : F. 118°-119°; $[\alpha]_{D}^{20} = -4^{\circ},90$; $[\alpha]_{D}^{25} = -4^{\circ},35$ (C = 5 0/0, eau) conduisant à l'amine $d_{20} = 0,843$, $n_D^{20} = 1,4502$; $[\alpha]_{D}^{20} = -7^{\circ},50$; $[\alpha]_{D}^{25} = -6^{\circ},65$; $[M]_{D}^{20} = -8^{\circ},45$.

Dans des conditions identiques, en remplaçant la méthylamine par l'éthylamine, on isole avec un rendement de 25 0/0 le méthyl-3 (N-éthyl-amino) cyclohexane actif Eb : 175°, $d_{20} = 0,829$, $n_D^{20} = 1,4480$, $[\alpha]_{D}^{20} = -8^{\circ},00$, $[\alpha]_{D}^{25} = -7^{\circ},10$; $[M]_{D}^{20} = -9^{\circ},30$ (chlorhydrate F. 194°-195°; $[\alpha]_{D}^{20} = -5^{\circ},60$, $[\alpha]_{D}^{25} = -5^{\circ},00$).

On note donc une exaltation de l'activité optique par substitution d'un méthyle à l'aminogène (méthyl-3-amino-cyclohexane $[\alpha]_{D}^{20} = -2^{\circ},65$ (4) et une faible variation du pouvoir rotatoire moléculaire pour les amines secondaires étudiées.

Nous avons désiré obtenir le dérivé N-n-butylamino; on isole ainsi une base Eb₂₂ : 125° dont le chlorhydrate F. 94°-95° brunit rapidement et qui, en solution aqueuse, subit une variation de l'activité optique ($p = 1$ g, $v = 10$ cm³ eau avec addition de 2 cm³ d'alcool au moment de la détermination):

Temps en heures	1/4	2	4	7	20	30
$[\alpha]_{D}^{20}$	-11°4	-4°5	-0°4	+1°7	+2°2	+2°4

Au temps 0, on trouve par extrapolation -13°. Les cordes de dispersion rotatoire selon DARMOIS, sont concourantes, prouvant que seule la cétone active prend naissance à partir de l'imine.s

La variation est accélérée par chauffage; elle est négligeable en milieu alcool absolu $[\alpha]_{D}^{20} = -16^{\circ},6$.

Il semble donc que l'on assiste à une réaction d'hydrolyse du méthyl-3 butylimino 1-cyclohexane avec libération de méthyl-3-cyclohexanone-d (semicarbazone F. 178°). La méthode de HARLAY ne permet donc pas d'obtenir l'amine, l'imine intermédiaire ne subissant pas la réduction lorsque celle-ci est fortement condensée en carbone; au contraire, pour R = CH₃, C₂H₅, il est possible d'isoler l'amine (aucune variation du pouvoir rotatoire n'est enregistrée pour les solutions aqueuses de chlorhydrate).

Avec l'isoamylamine, on aboutit à l'imine (chlorhydrate F. 120°), Eb : 230° $d_{20} = 0,855$; $[\alpha]_{D}^{20} = -10^{\circ},6$; $[\alpha]_{D}^{20} - [\alpha]_{D}^{25} = 1,13$.

(1) HARLAY, C. R. Ac. Sc., 1941, 213, 304; *Phar. Gallica Acta*, 1943, p. 19. — (2) MANSKE et JOHNSON, J. Amer. Chem. Soc., 1929, 51, 580. — (3) MOUSSERON, *Comm. Soc. Chim. Montpellier*, juin 1944. — (4) MOUSSERON et GRANGER, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1940, 7, 58.

Action du sodium sur diverses chlorhydrines et époxydes cyclaniques, par M. MOUSSERON, F. WINTERNITZ et P. FROGER.

I. — On connaît depuis GODCHOT, TIFFENEAU et BARTLETT le comportement anormal des halohydrines vis-à-vis des organomagnésiens, la soude, l'eau et l'influence de leur structure spatiale.

L'élimination transversale de l'halogène est encore mise en évidence par l'action du sodium sur le chloro-2-cyclohexanol. En effet, l'halohydrine *trans* traitée par la quantité théorique de ce métal en milieu étheré ou benzénique anhydre donne une forte proportion d'époxycyclohexane, Eb : 131°, à côté de faibles quantités de cyclohexanol, ce dernier provenant vraisemblablement par action de l'hydrogène déplacé par le sodium sur l'époxyde déjà formé. Enfin, on isole des produits de haute condensation indistillables.

La forme *cis* par contre, produit à la cyclohexanone (semicarbazone F. 166°-167°). Il semble donc que comme pour l'action des magnésiens on passe par un dérivé sodé de la fonction hydroxylée.

II. — Le chlore du méthoxy-1-chloro-2-cyclohexane se comporte d'une façon comparable. Ce produit est obtenu par action du chloriminocarbonate d'éthyle (cf. SCHMIDT, *Ber.*, 1926, 59, 1876) sur le cyclohexène en présence de méthanol : Eb₂₂ : 65°-67°, $d_{20}^{20} = 1,097$, $n_D^{20} = 1,4753$.

Ce produit mis en présence de bromure d'éthylmagnésium, même après deux heures de chauffage à la température d'ébullition de l'éther ou après fusion se retrouve inaltéré montrant, que l'atome d'halogène tout comme dans les halohydrines, comme l'a montré TIFFENEAU, est incapable d'entrer directement en réaction avec certains corps réagissant.

III. — Les nombreuses réactions des époxydes cyclaniques ont souvent montré l'ouverture facile du pont époxydique; on connaît en outre de nombreuses réactions d'isomérisation des époxydes soumis à des conditions variées.

De notre côté, nous avons fait réagir le sodium sur différents époxydes cyclaniques en solution étherée ou benzénique anhydres et nous avons constaté que :

a) Les époxydes non substitués bisecondaires en C_4 ou en C_6 réagissent déjà à froid avec dégagement d'hydrogène pour donner une combinaison solide qui décomposée par l'eau conduit à la cyclohexanone à partir de l'époxyde cyclohexane ou traitée par le bromacétate d'éthyle à l'ester glycidique.

L'amidure de sodium ne réagit que très faiblement comme l'indique un léger dégagement d'ammoniac;

b) Les époxydes tertiaire-secondaires comme le méthyl-1, le phényl-1, l'éthyl-1-méthyl-3-(sémicarbazone F. 209°, 10 aic. méthylique)-époxy-1.2-cyclohexanes ne réagissent que très lentement et incomplètement sur le sodium dont environ 10 0/0 disparaissent après un chauffage de 24 heures au reflux.

Il en est de même, pour les époxydes méthéniques.

c) Parmi les époxydes bisecondaires substitués dans le cycle l'action du sodium sur le méthyl-1-époxy-3.4 cyclohexane a été également étudiée; nous avons obtenu la méthyl-1-cyclohexanone-4 à côté de faibles quantités de l'isomère en 3.

Il nous semble donc important d'attirer l'attention sur l'existence à côté de l'oxygène très réactif des époxydes cyclaniques d'un hydrogène remplaçable par le sodium, pouvant migrer soit vers le carbone voisin, soit vers l'oxygène (cf. A. JOB, *Bull. Soc. Chim.*, 1923, **33**, 1577) et dont la mobilité a une influence certaine sur leurs réactions particulières.

L'étude de ces réactions est poursuivie.

Applications du dosage titrimétrique du magnésium,
par P. REMY-GENNETÉ et A. RAMUZ.

Les auteurs ont repris le dosage titrimétrique du magnésium indiqué précédemment (2). Ils ont d'abord apporté un perfectionnement à la méthode de dosage du magnésium métallique par action du chlorure d'ammonium sur le métal et dosage de l'ammoniac dégagé par les méthodes habituelles de l'alcalimétrie. Ils préconisent donc trois procédés de dosage du magnésium métallique :

1° Dosage avec distillation de l'ammoniac recueilli dans de l'acide sulfurique N et titrage en retour par de la soude. Durée : 1 heure;

2° Dosage à froid sans aucune distillation dans un erlenmeyer muni d'une soupape hydraulique très simple. Durée : 6 heures environ;

3° Méthode mixte: Dosage sans distillation en chauffant légèrement avec quelques précautions spéciales dans l'appareil précédent. Durée : 1 heure environ.

Les auteurs ont ensuite appliqué le procédé préconisé pour le dosage de la magnésie calcinée à l'analyse pratique d'une magnésie commerciale (magnésie anglaise) et ils ont établi une méthode très rapide. Les détails paraîtront dans un prochain mémoire.

(*) Communications à la Société Chimique, section de Montpellier, en date du 14 juin 1944.

Société Chimique de France. — Section de Marseille.

SÉANCE DU 16 DÉCEMBRE 1944.

Présidence de M. E. RAYMOND, président.

Sur l'existence du bicarbonate de lithium,
par Lucienne LAGARDE.

J'ai étudié déjà le système en équilibre comportant les trois corps: CO_2Li , CO_2 , H_2O et un quatrième hypothétique CO_2LiH . De la fixité de la constante d'équilibre mise en évidence par mes expériences dans un large intervalle de pression (5 à 800 mm de mercure), j'ai pu déduire l'existence du bicarbonate de lithium à l'état dissous (1).

J'ai constaté incidemment au cours de cette étude, que la concentration du

(1) L. LAGARDE, *C. R. Académie des Sciences*, 16 juin 1943, 816, 810.

carbonate de lithium dans la solution diminue quand la pression du gaz carbonique croît. Ce sel semble ainsi disparaître pour être transformé intégralement en CO_2LiH .

Il m'a paru intéressant, indépendamment de toute question d'équilibre, de voir si en faisant croître la pression de gaz carbonique, la quantité de ce gaz, présente dans le liquide en sus de celle simplement dissoute, n'arrivait pas à dépasser la quantité nécessaire à la transformation complète de CO_2Li en CO_2LiH , ou au contraire si cette concentration, en lui restant toujours inférieure, ne tendait pas à devenir exactement égale, pour les fortes pressions, à celle exigée par cette transformation.

Un tel fait pourrait ainsi être considéré comme une autre preuve de l'existence dans la solution du bicarbonate de lithium, preuve fort intéressante car elle constituerait une démonstration presque directe de la réalité de ce sel.

Mes expériences ont été effectuées avec des pressions croissantes de CO_2 jusqu'à deux atmosphères, avec une technique un peu différente de celle que j'ai décrite.

Lorsque le liquide était sous une pression de gaz carbonique supérieure à la pression atmosphérique, il laissait échapper ce gaz dès la sortie du tube laboratoire. Pour éviter cette perte, la solution était soutirée dans un ballon contenant un volume connu de soude titrée, et dont l'atmosphère était constituée par de l'air privé de CO_2 sous une pression à peine inférieure à celle du tube à réaction.

Après avoir prélevé la solution dont on détermine la quantité exacte par pesée, le liquide du ballon était agité de manière à absorber la petite quantité de CO_2 qui pouvait se trouver dans l'atmosphère du ballon. On dosait alors, par la méthode habituelle, l'excès de soude par l'acide chlorhydrique.

Le tableau ci-après donne les quantités de lithium total de CO_2Li , et de CO_2LiH en présence sous les différentes pressions de CO_2 :

Pression de CO_2 en mm de mercure	[Li] total	$[\text{CO}_2\text{LiH}]$	$[\text{CO}_2\text{Li}]$	0/0 de Li à l'état de de CO_2Li ,
0	0,362	0	0,181	100
4,8	0,488	0,276	0,106	43,5
55,0	0,784	0,672	0,056	14,8
250	1,127	1,060	0,0335	5,38
380	1,248	1,191	0,0285	4,57
584	1,365	1,319	0,0230	3,49
800	1,480	1,442	0,019	2,55
1.559	1,729	1,700	0,0145	1,70

On constate que la concentration de carbonate de lithium décroît rapidement quand la pression de CO_2 augmente. Lorsque celle-ci s'élève de 0 à 1559 mm de mercure, $[\text{CO}_2\text{Li}]$ varie dans le rapport de 1 à 10; cette concentration devient alors presque négligeable par rapport à celle du bicarbonate (sous une atmosphère 2,55 0/0, sous deux atmosphères, 1,70 0/0 de CO_2Li).

Si on trace la courbe représentant les résultats du tableau précédent, on est frappé par la rapidité de décroissance de la concentration de CO_2Li lorsque la pression s'élève. Un autre fait se manifeste aussi, c'est que si cette concentration tend vers l'asymptote d'ordonnée nulle, elle ne se rapproche que lentement de l'axe des abscisses. Il faudrait pouvoir augmenter énormément la pression pour constater un nouvel affaiblissement appréciable de la concentration du carbonate neutre.

D'ailleurs, on se heurterait alors à une difficulté: en effet, la précision dans l'évaluation de $[\text{CO}_2\text{Li}]$ obtenu par demi-différence entre la concentration du lithium total et du bicarbonate de lithium serait médiocre; l'erreur sur chacun des termes de la différence peut en effet atteindre 0,5 0/0.

Ces expériences permettent d'affirmer qu'il n'y a pas plus de gaz carbonique combiné que ne le comporte la quantité de carbonate de lithium présent et semblent indiquer que la quantité de carbonate neutre en solution tend asymptotiquement vers zéro quand la pression du gaz carbonique croît de plus en plus, tout le lithium présent dans la solution se retrouvant alors à l'état de bicarbonate.

L'existence de ce dernier en solution se trouve donc démontrée une seconde fois, et d'une manière en quelque sorte tangible.

Sur la répartition des acides oléique et stéarique dans un mélange de leurs glycérides,
par P. DESNUELLE et M. NAUDET.

Quand on chauffe, en présence de certains catalyseurs, un mélange de trioléarine (G_3O_2) et de trioléine (G_3O), il se produit entre les deux glycérides, une migration plus ou moins importante des groupements acyles qu'ils contiennent, entraînant la formation de glycérides mixtes (distéarooléine ($\text{G}_2\text{G}_1\text{O}$) et dioléostéarine ($\text{G}_1\text{G}_2\text{O}$)). Afin de suivre quantitativement le phénomène, il est nécessaire de savoir déter-

miner la teneur d'un mélange en chacun de ces quatre glycérides. Remarquons d'ailleurs que si l'on connaît les quantités totales d'acide stéarique et oléique contenues dans le mélange, il suffit de doser deux quelconques des glycérides pour pouvoir calculer facilement les proportions des deux autres.

Si, d'après HILDITCH, on oxyde par MnO_2/K un mélange de glycérides en solution acétonique, les chaînes acylées insaturées qu'ils contiennent sont scindées au niveau des doubles liaisons et, à la place de celles-ci, il apparaît des fonctions acides. En épuisant donc systématiquement par le carbonate de sodium, la solution dans l'éther des glycérides ayant subi l'oxydation, on fait passer tous les produits acides dans la couche aqueuse; il ne reste dans la couche étherée que les glycérides GS_2 , qu'il est ainsi facile de doser par pesée.

Il est beaucoup plus difficile de déterminer les proportions de l'un quelconque des trois autres glycérides. D'après LEA cependant, le sel de sodium du glycéride monoazélaïque (provenant de l'oxydation de GS_2O) est susceptible d'être relargué de ses solutions aqueuses par le carbonate de sodium concentré.

Nous avons recherché si cette propriété permet la détermination quantitative de ce glycéride. Dans ce but, nous avons préparé GO_2 par estérification de la glycérine par l'acide oléique pur et GS_2O par action du chlorure d'oléyle sur la distéarine. Nous avons alors soumis un mélange de 2 g de GS_2 , 2 g de GO_2 et 2 g de GS_2O (soit au total 11,25 millimol. d'acide stéarique et 9,04 millimol. d'acide oléique) à l'oxydation permanganique d'après HILDITCH et récupéré, dans des conditions expérimentales bien précises: 2,10 g de GS_2 non attaqué, soluble dans l'éther et 1,57 g du sel de sodium de la distéaroazélaïne, insoluble dans le carbonate concentré (soit 1,7 g de GS_2O).

Ces deux glycérides contenant au total 10,92 millimol. d'acide stéarique, il faut en attribuer 0,33 millimol. à la présence de 0,3 g de GS_2O . Les deux glycérides mixtes ainsi déterminés contenant par ailleurs 2,58 millimol. d'acide oléique, 6,46 millimol. de cet acide sont attribuables à GO_2 (1,9 g).

Voici donc au total les résultats obtenus:

	Mis en jeu (g)	Retrouvé (g)		Mis en jeu (g)	Retrouvé (g)
GS_2	2,0	2,1	GS_2O	0,0	0,3
GS_2O	2,0	1,7	GO_2	2,0	1,9

La méthode permet donc de doser:

- 1° Les glycérides trisaturés de façon tout à fait précise;
- 2° Les glycérides disaturés monoinsaturés, de façon suffisamment approchée pour permettre la détermination satisfaisante par le calcul des proportions des glycérides appartenant aux deux autres types.

Sur le dosage colorimétrique de certains glycols en présence de glycérol,
par M. NAUDET et P. DESNUELLE.

Les periodates alcalins coupent les chaînes des α -glycols entre les deux fonctions OH en formant 2 aldéhydes. Les α -glycols de formule générale: $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{-R}$ et $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{-R}$ donnent donc naissance, dans ces conditions, à du formol et de l'acétaldéhyde, respectivement.

C'est ainsi que les périodates transforment l'éthylène glycol en 2 molécules de formol et le propylène glycol en 1 molécule de formol et 1 molécule d'acétaldéhyde. Le glycérol, possédant 3 fonctions -OH contiguës, donnera 2 molécules de formol tandis que son hydroxyle central sera transformé en acide formique. En dosant donc le formol, l'acétaldéhyde et l'acide formique apparus au cours de l'attaque périodique d'un mélange des trois glycols, il sera possible d'en calculer les proportions respectives.

La principale difficulté de ce problème, d'ailleurs fort intéressant dans la pratique, réside en la détermination correcte des deux aldéhydes en mélange. On a proposé jusqu'ici de les différencier soit par entraînement sélectif de l'acétaldéhyde soit par action du cyanure de sodium qui ne se combine qu'au formol. Ces méthodes sont longues et d'application difficile et il semble que le dosage colorimétrique des deux aldéhydes soit beaucoup plus simple.

Nous avons en effet mis récemment au point une méthode spécifique de dosage colorimétrique du formol basée sur l'apparition d'une coloration rouge quand on acidifie un mélange de cet aldéhyde, de chlorhydrate de phénylhydrazine et de ferricyanure de potassium. Deux techniques de dosage colorimétrique de l'acétaldéhyde sont par ailleurs connues: elles reposent sur la formation soit d'une coloration violette apparaissant dans un mélange d'aldéhyde, de nitroprussiate de sodium et de pipérazine, soit d'une coloration rouge quand à une solution sulfurique de l'aldéhyde on ajoute du *p*-hydroxydiphényle.

Nous avons donc traité un mélange des trois glycols par le periodate de sodium et appliqué ces diverses techniques colorimétriques à la liqueur résultante. On retrouve les quantités de glycérol et de propylène-glycol mises en jeu, à moins de 1 0/0 près et celles d'éthylène-glycol, à 2 0/0 près.

Un problème analogue a par ailleurs retenu notre attention : la détermination quantitative du triméthylène-glycol et des polyglycérines en présence de glycérol.

Nous avons pu montrer à cet égard que le triméthylène-glycol n'est pas, comme il fallait s'y attendre, attaqué par les periodates tandis qu'une molécule de polyglycérine donne naissance à 2 molécules de formol, indépendamment de son degré de condensation.

Il est donc aisé :

1° En dosant le glycérol par acidimétrie et le nombre total d'hydroxyies par acétylation, de déterminer la teneur d'une glycérine en triméthylène-glycol.

2° En dosant le glycérol par acidimétrie et le formol par colorimétrie, de déterminer la teneur d'une glycérine en polyglycérines.

Il est à remarquer enfin que quand un milieu ne contient pas d'autres α -glycols que le glycérol, le traitement au periodate de sodium suivi de la détermination colorimétrique du formol apparue, constitue certainement la façon la plus simple d'effectuer le micro-dosage de ce trialcool. (quantité nécessaire 300 γ environ).

Etude calorimétrique de la gélalinisation des bakélites et des chlorures de polyvinyles, par Édouard CALVET.

Nous avons appliqué à des échantillons de bakélites et de chlorures de polyvinyles la méthode calorimétrique que nous avons déjà mise en œuvre avec les nitrocelluloses (1) en vue de contribuer à l'étude du phénomène de gélalinisation.

Nous rappelons que le corps absorbant et le liquide absorbé sont placés l'un à côté de l'autre dans la cellule du microcalorimètre A. TIAN. On laisse absorber lentement la vapeur du second par le premier. On mesure donc la chaleur de fixation du solvant *liquide* sur le corps absorbant.

Bakélites.

Nous avons étudié les chaleurs d'absorption de l'acétone par les échantillons suivants de bakélites au phénol-formaldéhyde :

- 1° Bakélite non polymérisée (catalyse par la soude);
- 2° Bakélite polymérisée (catalyse par la soude);
- 3° Bakélite semi-polymérisée (catalyse par la soude);
- 4° Bakélite non polymérisée (catalyse par l'acide chlorhydrique);
- 5° Bakélite polymérisée (catalyse par l'acide phosphoreux);
- 6° Le paracrésol-o-dialcool.

Ces échantillons ont été préparés au Laboratoire central des Industries chimiques et les conditions de préparation ont été soigneusement notées.

Dans l'impossibilité actuelle de connaître le « poids moléculaire » du chaînon de bakélite, nous avons rapporté les résultats de nos mesures à 1 g de bakélite et nous avons tracé les courbes donnant les quantités de chaleur Q dégagées par la fixation de x g d'acétone sur 1 g de bakélite. Ces courbes montrent toutes un échauffement de $x = 0$ à $x = \infty$. Voici leurs principales caractéristiques :

Echantillon	dQ/dx à l'origine en cal/g	Changement brusque de pente pour	Maximum	Valeur de Q pour $x = 8$	Observations
1	60 jusqu'à $x = 0,10$	$x = 0,70$ $Q = 15,8$	pas de max.	17,6	Soluble dans l'acétone.
2	100 —	$x = 0,60$ $Q = 27,5$	—	27,5	Insoluble.
3	70 —	$x = 0,70$ $Q = 19,0$	—	19	Gel épais.
4	60 —	$x = 1,0$ $Q = 15,8$	—	15,8	Soluble.
5	120 —	$x = 1,2$ $Q = 40,6$	—	40,6	Insoluble.
6	25 —	$x = 0,2$ $Q = 2,78$	max. $x = 0,2$ $Q = 2,73$	1,3	Soluble.

(1) Édouard CALVET, C. R., 1941, 212, 126; 1942, 214, 716; 1942, 215, 138; 1943, 215, 51; 1943, 217, 482.

Conclusion.

1° L'absence de maximum dans les courbes $Q = f(x)$ s'interprète pour les bakélites polymérisées par leur insolubilité dans l'acétone : il n'y a pas dispersion des molécules de bakélite dans le solvant donc aucune raison d'absorption de chaleur ; pour les bakélites non polymérisées, solubles, la formation exothermique d'un complexe soluté-solvant se poursuit au cours de la formation de la phase liquide et dégage plus de chaleur que la dispersion du soluté n'en absorbe. Lorsque tout le soluté est dissous il y a encore dégagement de chaleur jusqu'à la fin de la formation du complexe soluté-solvant.

2° *Cassures des courbes* $Q = f(x)$. — Les courbes $Q = f(x)$ présentent des cassures pour des valeurs de x comprises entre 0,6 et 1,2 suivant les échantillons. Ces cassures correspondent à la fin de la formation du complexe soluté-solvant et permettent par conséquent de déterminer la composition de celui-ci.

Nous avons poussé plus loin notre étude en recherchant sur quels points de la molécule de bakélite se fixe le solvant. Pour cela nous avons étudié la calorimétrie des systèmes qui comprennent d'une part l'acétone, de l'autre l'un des corps suivants : benzène, phénol, diphénylméthane, dibenzyléther de manière à rechercher sur lequel des groupes suivants se fixe l'acétone : noyau benzène, oxhydrile phénolique, pont méthylénique- CH_2 , pont éther- CH_2OCH_2 . Nous n'avons pas terminé l'étude du dibenzyléther mais dès à présent nous pouvons établir que c'est surtout la fonction phénol $-\text{OH}$ qui fixe l'acétone et aussi les ponts méthyléniques. Ainsi, on trouve que le benzène se mélange à l'acétone avec absorption de chaleur tandis que le phénol produit avec l'acétone un dégagement de chaleur considérable. dQ/dn à l'origine a pour valeur 4.100 cal-g par molécule d'acétone fixée sur 1 molécule de phénol et 1.520 cal-g pour 1 molécule d'acétone fixés sur 1 molécule de diphénylméthane. La somme 5.620 cal-g est voisine de la valeur trouvée pour les bakélites polymérisées (5.800 pour la bakélite catalysée par la soude). Cette valeur est trop grande pour les bakélites non polymérisées ce qui paraît démontrer que, en dehors de la fonction phénol qui joue le rôle le plus actif des ponts méthyléniques entre chaînons existent dans les bakélites polymérisées et n'existent pas dans les bakélites non polymérisées. Le processus de durcissement par la chaleur correspondrait à la transformation des ponts éther en ponts méthyléniques avec départ de formol (ce que montre d'ailleurs l'expérience).

Chlorures de polyvinyles.

Nous avons étudié la gélatinisation d'un échantillon de chlorure de polyvinyle par la cyclohexanone, le dioxan et l'acétone. Voici quelques brèves indications sur les courbes qui donnent les quantités de chaleur Q dégagées par la fixation de n molécule de gélatinisant sur un chaînon de chlorure de polyvinyle.

Cyclohexanone	dQ/dn à l'origine = 9.000	Max. pour $n = 0,3$	Solvant.
Dioxan	— 5.500	Pas de maximum	Bon gonflant.
Acétone	— 2.000	—	Gonflant médiocre.

On remarquera que seule la cyclohexanone donne une courbe à maximum. Cela provient de ce qu'elle dissout le chlorure de polyvinyle contrairement aux autres corps qui sont seulement des gonflants. On remarquera aussi que dQ/dn à l'origine, qui mesure l'affinité du solvant pour le soluté est d'autant plus grand que le pouvoir gélatinisant est plus élevé.

Préparation des bromures d'alcoyles, par C. ALBANÈSE et E. RAYMOND.

La préparation des bromures d'alcoyles, par action de l'acide bromhydrique sur les alcools correspondants, a fait l'objet de nombreux travaux utilisant soit BrH gazeux qui donne d'excellents rendements (jusqu'à 90 0/0 dans le cas des bromures supérieurs : RUHOFF, BURNETT et REID, *American chemical society*, 1934, p. 2784), soit la solution à 48 0/0 de gaz bromhydrique dans l'eau additionnée ou non d'acide sulfurique (rendement 90 à 95 0/0 d'après *organic synthèses*, Masson, 1935).

L'emploi de gaz bromhydrique étant assez incommode, nous avons utilisé la solution aqueuse d'acide bromhydrique à 48 0/0 (obtenue en réduisant l'eau de brome par le gaz sulfureux et distillant), d'abord en présence d'acide sulfurique, puis sans aucune addition.

En présence d'acide sulfurique les rendements sont très différents de ceux, qu'annonce la littérature, par suite de l'influence défavorable de l'acide sulfurique,

quelle qu'en soit d'ailleurs la proportion. L'emploi de fortes quantités d'acide sulfurique (*organic synthèses*) entraîne la formation de carbures éthyléniques qui fixent partiellement l'acide bromhydrique en donnant des isomères du bromure normal. Le bromure obtenu est impur et le rendement peu satisfaisant (60 à 70 0/0 selon l'alcool et la quantité d'acide sulfurique).

Par contre, la solution aqueuse d'acide bromhydrique à 48 0/0 donne de bien meilleurs résultats. Le rendement s'élève à 90 0/0 environ quand on emploie une molécule d'acide bromhydrique par molécule d'alcool.

Dans le cas des alcools supérieurs, les petites quantités d'alcool non estérifiées sont difficiles à éliminer; on a donc intérêt à les réduire au minimum: en employant par exemple, 5 molécules d'acide bromhydrique à 48 0/0 par molécule d'alcool cétylique le taux d'estérification s'élève à 96 0/0 et à 96 avec 10 molécules d'acide bromhydrique.

Au cours de l'estérification la solution d'acide bromhydrique se dilue. Il est donc plus avantageux de l'utiliser en deux opérations: le rendement peut être porté à 97-98 0/0 en traitant l'alcool cétylique par 5 molécules d'acide bromhydrique, puis le bromure décanté par 5 autres molécules d'acide.

Les solutions résiduelles d'acide bromhydrique sont facilement récupérables: il suffit d'y ajouter du brome et d'y faire passer une quantité convenable de gaz sulfureux. Après distillation on obtient de nouveau une solution pure à 48 0/0 de gaz.

Le dosage de petites quantités d'alcools (supérieurs en particulier), en présence de grandes quantités de leurs bromures, présente de grandes difficultés car on ne peut utiliser les méthodes couramment employées (les bromures sont saponifiés très lentement par la soude et réagissent sur la pyridine). Nous avons obtenu des résultats satisfaisants en employant une solution d'anhydride acétique dans le toluène et dosant volumétriquement l'anhydride acétique non utilisé par l'acétylation de l'alcool.

Caractéristiques de l'huile de marron d'Inde, par L. CHOPIN.

D'une récolte de marrons d'Inde recueillis dans les Bouches-du-Rhône, il a été extrait une huile dont les caractéristiques sont les suivants:

Densité à 15°: 0,9344.

Indice de réfraction N_D : 1,4771 sont 77 à 78 Amagat.

Acidité 1,06 sur marrons récemment récoltés.

Acidité 5,8 sur marrons ayant subi un an de stockage.

Indice de K 192.

Indice d'I 90.

Goût: Rappelle celui du soja. Arrière-goût d'esculine.

Congélation: Pas nette. Huile pâteuse à — 8°.

Se change en masse butyreuse à — 40°.

Par la méthode de Pechelbronn, il a été relevé — 15° comme température de congélation.

Température de congélation des acides gras — 8°.

Température de décongélation de l'huile — 12°.

Température de décongélation des acides gras — 6°.

Réaction de Halphen: Br donne une coloration carmin en couche mince et jaune sale en couche épaisse.

Non siccative à l'état cru.

L'extraction a été effectuée sur une farine obtenue très fine au broyeur à palette à grande vitesse, pulvérisant très bien les marrons.

Le tourteau peut servir notamment à la fabrication d'alcool. Il contient jusqu'à 74 0/0 d'amidon s'il s'agit de marrons décortiqués et 54° d'amidon s'il s'agit de marrons pulvérisés avec leur écorce.

Le meilleur mode de saccharification consiste à traiter la pulpe pendant 6 heures à 100° avec de l'acide sulfurique à 3 0/0 à raison de une partie en poids de farine pour 20 en poids d'acide dilué.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 38. — Étude de la sulfonation du naphthalène. III. Dosage des acides sulfoniques du naphthalène par nitration; par Robert LANTZ (1.7.41.)

On décrit trois procédés de dosage, destinés à l'étude de la sulfonation du naphthalène, dont les principes ont été établis dans un travail antérieur. Ils se terminent tous par une nitration quantitative à la suite de laquelle on mesure l'acide nitrique non fixé, en se servant du nitromètre de Lunge. Toutes les opérations étant effectuées en présence d'acide sulfurique, on peut éviter l'élimination de ce réactif.

Le premier procédé est fondé sur l'observation que la somme des nombres de groupes sulfoniques et nitro placés sur un acide sulfonique du naphthalène, après une nitration à froid en présence d'acide nitrique, est égale à trois. La détermination de la quantité d'acide nitrique fixé permet donc d'évaluer le nombre de groupes sulfoniques préexistants.

Dans le second, on détermine la proportion relative des deux groupes d'acides sulfoniques 1.6, 2.7 et 1.5, 2.6 en sulfonant puis en nitrant les produits obtenus en présence d'acide sulfurique contenant de l'eau. Dans ces conditions les isomères du premier groupe fournissent tout d'abord principalement de l'acide trisulfonique 1.3.6 susceptible de fixer une molécule d'acide nitrique alors que ceux du second donnent une quantité prépondérante d'acide tétrasulfonique non nitrable.

Le troisième dosage fournit une relation entre les quantités des différents acides disulfoniques. On effectue une nitration à chaud en présence d'acide sulfurique anhydre au cours de laquelle la fixation d'acide nitrique par les acides 1.5 et 1.6 ne dépasse guère la quantité moléculaire alors que celle provenant des acides 2.6 et 2.7 est plus grande.

Les deux derniers dosages permettent en général, de déterminer les quantités des différents acides disulfoniques, formés par l'action de l'acide sulfurique sur le naphthalène ou ses dérivés sulfonés.

Nous avons déjà décrit une méthode de dosage destinée à l'étude de la sulfonation du naphthalène; elle a pour objet l'évaluation de la proportion relative des deux acides monosulfoniques (1). La poursuite de notre travail rendait indispensable l'analyse de mélanges contenant d'autres dérivés sulfonés du naphthalène. Nous avons été ainsi conduit à établir trois nouveaux procédés de dosage qui nous semblaient devoir suffire à résoudre tous les problèmes qui pouvaient se présenter au cours de nos recherches. Ils sont basés sur des résultats obtenus antérieurement dans un travail concernant la nitration des dérivés sulfonés du naphthalène (2). Leur caractéristique commune essentielle est de se terminer par une nitration quantitative, effectuée dans des conditions déterminées, à la suite de laquelle on mesure l'acide nitrique non fixé. Leur mode opératoire est notablement simplifié par la possibilité d'effectuer cette mesure dans un nitromètre de Lunge en présence de la grande quantité d'acide sulfurique, toujours employée dans nos essais, dont l'élimination est ainsi rendue inutile.

Le premier procédé a pour objet la détermination du degré moyen de sulfonation d'un mélange. Dans le cas habituel où il n'existe que deux degrés de sulfonation il donne donc le rapport des quantités de produits correspondant à chacun d'eux. Le second fournit la proportion relative des deux groupes d'acides disulfoniques 1.6, 2.7 et 1.5, 2.6 et le troisième une autre relation entre les quantités de ces produits. Celles-ci peuvent donc être calculées lorsqu'il n'existe en présence que trois corps.

**1° DÉTERMINATION DU DEGRÉ MOYEN DE SULFONATION PAR NITRATION
DANS L'ACIDE SULFURIQUE ANHYDRE.**

On sait qu'en ajoutant le nombre de groupes sulfoniques d'un acide sulfonique du naphthalène à celui des groupes nitro qu'il fixe lorsqu'on le traite à froid par un excès d'acide nitrique, en milieu sulfurique anhydre, on obtient le nombre 3 (3). La détermination du deuxième de ces nombres permet donc d'évaluer le premier. La règle précédente sous-entend naturellement que les acides tétrasulfoniques agissent comme matière inerte. D'autre part, elle ne s'applique aux dérivés monosulfoniques que si l'on prend certaines précautions pour éviter qu'ils soient disulfonés par l'acide sulfurique anhydre avant d'être nitrés. Pour obtenir ce résultat, on commence l'opération, dans de l'acide sulfurique hydraté, avec une quantité d'acide nitrique légèrement supérieure à celle nécessaire pour produire la mono-

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1935, 2, 1913.

(2) *Bull. Soc. Chim.*, 1939, 6, 280-289). Ce travail contient certains détails que nous n'avons pas répétés et les modes de préparation des acides naphthalènesulfoniques utilisés.

(3) *Bull. Soc. Chim.*, 1939, 6, 287.

nitration de ces produits, puis on la termine, en milieu anhydre, avec un excès de réactif. On est ainsi conduit à un mode opératoire spécial pour le dosage des mélanges contenant des acides monosulfoniques.

Il y a lieu de rappeler que, dans les conditions expérimentales employées, certains acides sulfoniques fixent une petite quantité supplémentaire d'acide nitrique dans le milieu sulfurique hydraté existant dans le nitromètre lorsqu'on l'agite (4). Les acides monosulfoniques et les acides disulfoniques 1.5 et 1.6 ne provoquent pas cette perturbation parce que leurs produits de nitration réduisent l'excès d'acide nitrique avant qu'il ait pu agir. Des mélanges contenant de fortes proportions de ces produits ne la produiraient probablement pas non plus; il en serait de même de ceux dans lesquels on aurait ajouté un autre réducteur immédiatement avant de les introduire dans le nitromètre. Nous n'avons pas eu le temps d'étudier la mise en application de cette dernière manière d'opérer qui constituerait probablement un perfectionnement de la méthode; nous nous sommes contenté de réduire le plus possible l'absorption d'acide nitrique en en diminuant l'excès et de corriger les résultats d'une petite quantité proportionnelle à cet excès ou, ce qui revient à peu près au même, au volume de gaz lu.

Le mode opératoire des dosages est celui employé dans notre travail précédent (5). On obtient la quantité d'acide nitrique fixée en retranchant celle existant après le dosage de celle mise en jeu évaluée par un dosage à blanc. Le résultat n'est donc pas influencé par la solubilité du bioxyde d'azote dans le liquide du nitromètre si l'on a soin de donner à celui-ci la même composition et d'en employer la même quantité dans les deux dosages. On a d'ailleurs intérêt à rendre cette solubilité minimum en finissant le dosage nitrométrique dans un acide titrant 85 0/0 de SO_3H_2 .

Il est bon de mesurer à des instants rapprochés les quantités du mélange sulfonitrique, destinées aux deux dosages, afin d'éviter les erreurs qui pourraient provenir de la variation de sa température. On effectue ces mesures à l'aide d'une même pipette qu'on laisse égoutter pendant le même temps, par exemple 30 secondes.

Pour ne pas multiplier les essais, nous n'avons vérifié nos méthodes que sur les mélanges des produits que nous avons pratiquement à doser. Si on voulait les utiliser avec d'autres produits il y aurait lieu d'effectuer quelques nouveaux essais de vérification.

Nous donnons ci-dessous les deux recettes du dosage :

a) *Recette concernant les mélanges ne contenant pas d'acides monosulfoniques.*
Composition du réactif C (6) : 19,6 g d'acide nitrique pur à 50 0/0, 600 cm^3 d'oléum pur à 35 0/0 de SO_3 libre et acide sulfurique à 94 0/0 pour compléter à 1.000 cm^3 . L'oléum pur est préparé en ajoutant de l'acide sulfurique pur à de l'anhydride sulfurique obtenu par distillation de l'oléum technique.

A une dissolution dans 4 cm^3 d'acide sulfurique à 94 0/0 de SO_3H_2 , d'une quantité du produit examiné correspondant à environ 0,46 g d'acide disulfonique libre, on ajoute 10 cm^3 du réactif C, en prenant les précautions indiquées ci-dessus. Après quelques minutes de nitration à la température ordinaire, on vérifie, par l'essai qualitatif décrit antérieurement (7), qu'il existe encore de l'acide nitrique libre dans le mélange. On introduit alors celui-ci dans un nitromètre de Lunge (8) dans lequel on verse ensuite 1 cm^3 d'acide sulfurique à 85 0/0, puis, en plusieurs portions, 5,4 cm^3 d'eau; ces derniers liquides servent à laver les récipients. On doit opérer doucement en évitant de mélanger les différentes couches. On agite ensuite l'appareil et lorsque l'équilibre de température est atteint on lit le volume de gaz dégagé qui doit être compris entre 1,5 et 5 cm^3 . Un dosage à blanc est effectué de la même façon mais sans introduire de matière organique.

D'après la recette précédente il est nécessaire d'employer une grande quantité du mélange s'il est pauvre en acides disulfoniques. On peut diminuer cette quantité en remplaçant le réactif C par un mélange oléum nitrique de même concentration en SO_3 , mais dont la teneur en acide nitrique est abaissée de façon à obtenir un volume de gaz final toujours compris dans les limites indiquées plus haut.

Si la concentration de l'acide sulfurique initial de dissolution est inférieure à 94 0/0, il y a lieu de la ramener à cette valeur par l'addition d'une quantité convenable d'oléum à 35 0/0 de SO_3 . Après cette opération le volume doit être voisin de 4 cm^3 .

On calcule les résultats sachant que la fixation d'acide nitrique ne se produit que sur les acides disulfoniques et qu'elle est de une molécule par molécule.

(4) *Loc. cit.*, p. 294, 296, 298, 299.

(5) *Loc. cit.*, p. 289.

(6) La dénomination de ce réactif et des autres utilisés plus loin est la même que dans notre travail antérieur. *Bull. Soc. Chim.*, 1939, 6, 292.

(7) *Bull. Soc. Chim.*, 1939, 6, 279.

(8) Le tube de l'appareil que nous utilisons comporte toujours une graduation de 50 cm et une partie inférieure non graduée d'environ 50 cm^3 .

La différence des volumes de gaz mesurés en cm^3 à 0° et 760 mm dans le dosage à blanc et le dosage réel, divisée par 22400 donne donc le nombre de molécules d'acides disulfoniques. Lorsqu'il n'existe pas d'acides disulfoniques 1.5 ou 1.6, il y a lieu de corriger les résultats pour tenir compte de la nitration supplémentaire produite pendant l'agitation du nitromètre. On retranche du nombre de molécules fixées trouvé $0,012x$ v mol. par molécule d'acide trisulfonique et $0,005$ v mol. par mol. d'acide disulfonique 26 ou 27; v étant le nombre de cm^3 de gaz lus. Pratiquement la proportion moléculaire centésimale réelle d'acides disulfoniques sera la proportion non corrigée d diminuée de l'expression $v(1,2-0,007d)$.

La méthode a surtout été utilisée pour le dosage des mélanges provenant de la sulfonation des acides disulfoniques ou de la désulfonation de l'acide trisulfonique 1.3.6.

Le tableau 1 résume le dosage d'un mélange de produits purs et fournit un exemple de calculs.

TABLEAU I.

Mis en jeu.	Naphtalène-disulfonate-2.7 de sodium pur...	0,4775 g ou 0,001438 mol.
	Naphtalène-trisulfonate-1.3.6 de sodium pur.	0,2371 g ou 0,00054 mol.
	Total	0,00198 mol.
	Mol. disulfonate pour 100 mol. totales	72,6
Cm ³ gaz ..	Dosage à blanc	34,47
	Dosage réel (v)	1,87
	Différence	32,60
	Disulfonate brut: $32,6 : 22.400 =$	0,001455 mol.
	Mol. disulfonate pour 100 mol. totales, brut (d):	
Trouvé ...	100. $\frac{0,001455}{0,00198} =$	74,8
	Correction $1.87(1,2 - 0,52) =$	1,3
	Mol. disulfonate pour 100 mol. totales, corrigé.	73,5

On constate que le dosage est suffisamment exact pour la pratique, la proportion moléculaire 0/0 d'acide 2.7 trouvée n'étant supérieure que de 0,9 0/0 à celle mise en jeu;

b) *Recette concernant les mélanges contenant des acides monosulfoniques.*

Compositions des réactifs utilisés. — A : 19,6 g d'acide nitrique pur à 50 0/0 et acide sulfurique pur à 94 0/0 pour obtenir 500 cm^3 . — B : 10 g d'acide nitrique pur à 50 0/0 et oléum pur contenant 35 0/0 de SO_3 pour compléter à 500 cm^3 .

Dans la dissolution des dérivés sulfonés dans 4 cm^3 d'acide sulfurique à 94 0/0, que l'on maintient à la température ordinaire, on ajoute en agitant et dans l'ordre 2,5 cm^3 du réactif A, 5 cm^3 du réactif B et enfin 1 cm^3 d'oléum à 35 0/0. On introduit, dans le nitromètre (8), ce mélange puis les liquides de lavage des récipients constitués par 2 cm^3 d'acide sulfurique à 85 0/0 et 5,4 cm^3 d'eau. Pour cette opération ainsi que pour celles qui la suivent on applique les prescriptions de la recette précédente.

On emploie une quantité de matière telle que le volume de gaz lu soit de 4 à 7 cm^3 . Pour les naphtalène-di- ou monosulfonates employés seuls, elle est respectivement d'environ 0,49 g ou 0,16 g. — Lorsque l'acide de dissolution contient moins de 94 0/0 de SO_3H_2 , il y a lieu de l'amener à ce titre par addition d'oléum; le volume total ainsi obtenu ne doit pas dépasser 4 cm^3 .

La fixation d'acide nitrique par les différents acides sulfoniques est très légèrement différente de celle qu'indiquerait la règle donnée plus haut; elle est respectivement de 1,025 et 1,035 mol. pour les acides disulfoniques 1.6 et 1.5, et 1,97 et 1,93 mol. pour les acides monosulfoniques α et β . La méthode a servi dans nos recherches pour doser des mélanges contenant les quatre produits précédents accompagnés de très petites quantités d'acides disulfoniques 2.6 et 2.7 pour lesquels on peut supposer, sans grande erreur, une fixation d'acide nitrique égale à celle de leur isomère 1.6. On a vu que pour de telles compositions il n'y a pas lieu de craindre une renitration au moment de l'agitation du nitromètre; il n'y a donc pas de correction à apporter de ce fait.

Le tableau suivant donne les résultats obtenus en appliquant la méthode à mélanges de produits purs.

TABLEAU II.

Produits mis en jeu en g			Volume de NO correspondant à l'acide nitrique fixé				
acide α	acide 1.5	acide 1.6	Calculé pour:			Total	Trouvé
			l'ac. α	l'ac. 1.5	l'ac. 1.6		
0,0972	0,1464		18,67	10,23		28,90	28,78
0,1265	0,0553		24,31	3,87		28,18	28,10
0,0242	0,2498	0,0799	4,66	17,46	5,53	27,65	27,69

2° DOSAGE DE LA PROPORTION RELATIVE DES DEUX GROUPES D'ACIDES
DISULFONIQUES 1.6, 2.7 ET 1.5, 2.6, PAR SULFONATION ET NITRATION.

Il est basé sur le fait admis depuis longtemps et confirmé expérimentalement dans certains cas par Fierz et Schmid (9) que la sulfonation des acides naphthalènes disulfoniques effectuée à haute température avec de l'oléum fournit de l'acide trisulfonique 1.3.6 lorsqu'on part des isomères 1.6 et 2.7 et de l'acide tétrasulfonique 1.3.5.7 au départ des deux autres acides 1.5 et 2.6.

Si ces réactions étaient quantitatives, le dosage de la proportion relative des deux groupes d'acides se ramènerait donc à celui de la proportion des acides tri et tétrasulfoniques après sulfonation. On peut exécuter cette dernière détermination en nitrant le mélange sulfoné, en présence d'acide sulfurique hydraté, et titrant ensuite l'excès d'acide nitrique non fixé. On sait en effet que, dans ces conditions, seul l'acide trisulfonique fixe un groupe nitro (10). Cette manière d'opérer facile à exécuter nous a donné de bons résultats.

Après le fin de nos recherches, qui datent de 1925, Ufimzew et Kriwoschlukowa (11) ont décrit un procédé de dosage de l'acide disulfonique 1.6 dans son mélange avec certains de ses isomères. Comme nous, ils sulfonent à fond le mélange et ils le nitrent, mais ils dosent le dérivé nitré obtenu, par diazotation après réduction.

Nous montrerons dans un travail ultérieur que la sulfonation est plus compliquée qu'il ne vient d'être dit par suite des transpositions des acides trisulfoniques et de l'acide tétrasulfonique; il en résulte que cette réaction ne donne pas uniquement l'un ou l'autre de ces produits. Cette conclusion est confirmée par l'examen des tableaux suivants qui fournissent les résultats de sulfonations en tubes ouverts faites à 180°. Les essais du tableau III b ont été effectués avec un oléum dont la teneur en SO₃ libre primitivement à 25 0/0 s'abaisse au cours du chauffage par suite de la distillation pour atteindre celle d'un mélange bouillant à la température précédente. Les essais du tableau III a ont été effectués pour la plupart à plus basse température; afin de les rendre comparables aux précédents on a utilisé un oléum ayant le titre finalement atteint dans ceux-ci, obtenu par un chauffage préalable à 180°, de l'oléum à 25 0/0.

TABLEAU III a.

0,5 g de naphthalène disulfonate 2.7 de sodium traité par 2 cm³ d'oléum à 25 0/0 préalablement chauffé à 180°. Chaque essai avant le chauffage qui lui est propre a déjà subi le même chauffage que l'essai qui le précède. Durée de nitration: 6 heures avec 5 cm³ du réactif A.

Durée et température de sulfonation	0/0 d'acide trisulfonique formé
6 h. 10 m. à 100°	99,3
+ 37 m. à 145°	97,1
+ 1 h. 15 m. à 170°	95,9
+ 5 h. 20 m. à 180°	89,4

TABLEAU III b.

Chauffage à 180° de 0,5 g environ de disulfonate de sodium avec 2 cm³ d'oléum à 25 0/0, dosage par nitration comme dans le tableau précédent.

Durée H. m.	0/0 d'acide trisulfonique formé dans les essais sur les isomères			
	2.7	2.6	1.6	
2	92,9	4,6	8,75	4,6
4 45	88,7	3,0		
5		2,8		82,1
5 10				
5 15	81,5		5,7	78,8
6		2,6		80
6 10				
8	80			
9		5,1		
13 30	81,3			83,4
14 45			5,8	
18	76,2			
27	72,8		10,3	

(9) FIERZ et SCHMID, *Helv. Chim. Acta*, t. 4, p. 382.

(10) Comme on le sait la somme des nombres des groupes sulfoniques d'un acide di, tri et tétrasulfonique et des groupes nitro introduits sur lui dans ces conditions est égale à 4.

Bull. Soc. Chim., 1939, 6, 287.

(11) UFMIZEW et KRIWOSCHLUKOWA, *J. für Prak. Chem.*, 1934, 140, 179.

NOTA. — Les essais de chaque colonne sont commencés en même temps et traités de la même façon. Ils sont donc comparatifs; ceux de deux colonnes différentes concernant le même isomère ne sont pas absolument comparables, le chauffage n'étant pas simultané et les conditions de nitration pouvant être légèrement différentes.
On peut comparer les essais soulignés de la même façon concernant deux isomères différents, car ils ont été effectués simultanément et de la même façon.

On constate que l'on n'arrive jamais à une tétrasulfonation complète de l'acide 2.6; après une durée assez grande, la quantité d'acide tri-sulfonique passe par un minimum puis augmente. La sulfonation de l'acide 2.7 conduit facilement à l'acide trisulfonique mais en prolongeant la réaction, on forme de l'acide tétrasulfonique dont la quantité augmente lentement mais continuellement. Lorsque la tétrasulfonation du premier acide disulfonique est maximum, celle du second est déjà appréciable. Ces constatations n'empêchent pas l'application de la méthode car, après quelques heures de réaction les degrés de sulfonation des deux produits sont très différents et ne varient plus que lentement.

Les résultats d'essais effectués dans des conditions apparemment identiques mais dans deux séries différentes présentent de légères différences. Il est probable qu'elles résultent de variations dans la température de sulfonation; bien que ce facteur n'ait probablement pas une très grande action directe, il agit, comme on l'a vu, sur la teneur du milieu en SO₃ dont l'influence est considérable sur les phénomènes de sulfonation et de transposition. On élimine la cause d'erreur précédente en chauffant des essais témoins contenant des produits purs, en même temps que le mélange à doser et dans le même bain, et en se servant des résultats qu'ils fournissent comme bases pour le calcul des résultats.

Le tableau III b montre que les acides 2.7 et 1.6 donnent des résultats voisins, nous confirmerons d'ailleurs cette conclusion un peu plus loin (voir tableau VII). Il n'en est pas de même des acides 1.5 et 2.6, comme on peut s'en rendre compte en examinant les essais comparatifs du tableau suivant.

TABLEAU IV.

Sulfonation comparative à 180° de 0,5 g des naphtalène-disulfonates 1.5 et 2.6 par 2 cm³ d'oléum à 25 0/0. Nitration dans les conditions du tableau III a.

Durée de sulfonation heures	0/0 acide trisulfonique formé à partir des acides disulfoniques	
	1.5	2.6
5	21,0	3,5
10	22,7	
15	24,1	5,2

On pourrait supposer que les résultats différents fournis par les deux produits proviennent de la présence des isomères 2.7 ou 1.6, contenus comme impuretés dans le disulfonate 1.5. Afin d'examiner si cette hypothèse est exacte, nous avons recristallisé trois fois le produit et nous avons dosé les recristallisations successives. Les résultats sont donnés dans le tableau V.

TABLEAU V.

Conditions du tableau précédent. Essais de sulfonation simultanés d'une durée de 5 heures effectués en double.

Nature de l'acide 1.5	0/0 d'acide trisulfonique formé	
Produit du tableau précédent	21,0	23,3
Recristallisé 1 fois	23,0	21,8
Recristallisé 2 fois	22,8	21,2
Recristallisé 3 fois	20,1	21,2

La constance de ces nombres prouve la pureté du produit primitif; ce résultat était à prévoir étant donné les précautions prises pour le préparer et sa grande aptitude à cristalliser qui facilite sa purification.

L'acide 1.5 se tétrasulfone donc moins complètement que son isomère 2.6 et se différencie donc moins que ce dernier de ses isomères 2.7 et 1.6. On peut penser qu'il en est ainsi parce que l'acide trisulfonique qu'il fournit tout d'abord, au cours de sa sulfonation, se transpose plus fortement que celui formé dans les mêmes conditions par l'acide 2.6. Un moyen de diminuer l'importance de ce phénomène de transposition, qui rend le dosage moins précis, serait de hâter la tétrasulfonation par l'utilisation d'un oléum de plus forte concentration en SO₃, agissant à température relativement basse, pendant la montée de température. Les essais du tableau VII, effectués de cette façon, montrent que le défaut de tétrasulfonation

de l'acide 1.5 peut être ainsi ramené à 11 ou 12 0/0. La modification est donc intéressante, elle a été appliquée dans la recette.

Il est probable, d'après ce qui précède, que la tétrasulfonation se produit déjà à des températures très inférieures à 180°; on pourrait, par conséquent, diminuer la température de la sulfonation et maintenir ainsi une teneur en SO_3 plus élevée qui rendrait les transpositions moins importantes. Un autre moyen pour arriver au même résultat serait d'opérer en tubes scellés; cette manière de faire présenterait en outre l'avantage de rendre la teneur en SO_3 insensible aux variations de la température de chauffage et d'éliminer ainsi la petite différence qui peut se produire entre les résultats d'essais identiques non chauffés simultanément. Nous montrerons ultérieurement qu'avec les fortes teneurs en SO_3 , que l'on peut obtenir ainsi, on a beaucoup moins à craindre, non seulement la transposition des acides trisulfoniques intermédiaires conduisant à l'acide tétrasulfonique 1.3.5.7 mais aussi celle de ce produit et celle de l'acide trisulfonique 1.3.6 qui sont les termes ultimes de la sulfonation des différents acides sulfoniques du naphthalène. Nous n'avons pas mis en application ce mode opératoire car ses avantages probables ne nous ont été révélés que tout à fait à la fin de nos recherches.

Remarquons que les acides tri et tétrasulfoniques contenus éventuellement dans le produit à doser donneraient les mêmes résultats que les acides disulfoniques qui les forment par sulfonations: les acides trisulfoniques 1.3.5 et 2.4.6 agiraient donc respectivement comme les acides 1.5 et 2.6, l'acide 1.3.6 comme l'acide 1.6 ou l'acide 2.7 et l'acide tétrasulfonique comme l'acide 2.6.

A titre indicatif, nous avons inscrit ci-dessous les résultats d'essais effectués sur des acides monosulfoniques purs, et nous indiquons la composition des mélanges d'acides disulfoniques qui agiraient comme ces produits dans le dosage. Ces renseignements nous serviront ultérieurement.

TABLEAU VI.

Sulfonation de 0,35 g de monosulfonate par 2 cm³ d'oléum à 25 0/0 de SO_3 ; nitration suivant la recette.

Monosulfonate utilisé	Mélange d'acides disulfoniques ayant une action équivalente: 0/0 d'acide 2.6 mêlé à l'acide 2.7		
	0/0 d'acide trisulfonique formé		
α	43,1	40,7	52,5
β	65,6	67,6	21,8

NOTA. — Pour les calculs contenus dans la dernière colonne, on a considéré que les acides disulfoniques donnent dans le dosage les proportions suivantes d'acide trisulfonique: 2.7, 84 0/0; 2.6, 4 0/0. Ces nombres ont été obtenus dans des dosages effectués de façon identique mais pas en même temps.

La recette du dosage que nous donnons ci-dessous a été établie d'après les essais que nous venons de décrire. Elle est destinée à l'analyse de dissolutions d'acides disulfoniques dans de l'acide sulfurique contenant de l'eau. Pour amener celui-ci à la teneur voulue en SO_3 , nécessaire pour la sulfonation il faut ajouter de l'oléum en quantité d'autant plus grande que la quantité d'eau est plus considérable; il en résulte un accroissement parallèle de la quantité totale d'acide. Celle-ci est ainsi, en général, rendue plus grande que dans les essais précédents de mise au point, mais il n'en résulte pas d'inconvénient.

Recette du dosage.

Composition du réactif D. — 19,6 g d'acide nitrique à 50 0/0, 160 g eau et acide sulfurique à 94 0/0 pour compléter à 500 cm³.

Dans un tube contenant 0,5 g environ du mélange des sels de sodium des acides disulfoniques dissous dans 2 cm³ d'acide sulfurique contenant 1 0/0 de SO_3H_2 , on ajoute $(n + 4)$ cm³ d'oléum pur à 70 0/0. On chauffe à 180° dans un bain d'huile dont on rend la température uniforme par agitation ou par chauffage indirect au moyen d'un autre bain d'huile. Il se produit tout d'abord un abondant dégagement d'anhydride sulfurique. Après 5 heures de chauffe, on refroidit le mélange à la température ordinaire et on y verse m cm³ d'eau et enfin exactement 5 cm³ du réactif D. On le laisse reposer 4 heures puis on l'introduit tout entier dans un nitromètre de Lunge (12). Les lavages du tube et de l'appareil sont effectués avec de l'acide sulfurique à 85 0/0 en quantité telle que le volume final du liquide soit au total de 18 cm³. On effectue un dosage à blanc identique au précédent mais sans le produit à doser. Pour éviter les erreurs provenant des variations

de température, il est bon de mesurer le réactif D, pour cet essai et pour l'essai principal, à des instants peu éloignés, les mesures étant effectuées avec la même pipette qu'on laisse égoutter pendant le même temps. Les quantités n et m sont données par le tableau suivant :

s	n	m
70	3,5	1,4
76	2,9	1,1
81	2,3	0,9
86	1,7	0,7
93	1,1	0,5
100	0,2	0,0
> 100	0,0	0,0

Pour obtenir des résultats précis, il y a lieu d'effectuer deux essais témoins avec des produits purs, le premier avec celui des disulfonates 1.5 ou 2.6 (13) qui se trouve dans le mélange et le second avec l'un quelconque des disulfonates 2.7 ou 1.6, ces derniers produits donnant les mêmes résultats.

On calcule la différence des volumes de gaz réduits à 0° et 760 mm fournis par l'essai à blanc et l'essai réel et on la divise par le poids des disulfonates de sodium mis en jeu; on obtient ainsi la différence ramenée à un gramme. Soient D , D_1 et D_2 les valeurs de cette différence pour les essais effectués respectivement sur le produit inconnu et les disulfonates purs tri et tétrasulfonables. La proportion centésimale des acides trisulfonables (2.7 et 1.6) est donnée par la formule :

$$100 \frac{D - D_1}{D_2 - D_1}$$

équivalente à

$$100 \frac{M - M_1}{M_2 - M_1}$$

Dans cette dernière les « M » représentent, pour 100 mol. d'acides disulfoniques primitifs le nombre de molécules d'acide nitrique fixées après sulfonation ou, ce qui revient au même, le nombre de molécules d'acide trisulfonique formées. Cette formule est destinée à calculer les résultats des dosages effectués sans essais témoins, les quantités M_1 et M_2 étant fournies par les tableaux du présent mémoire. On a d'ailleurs $M = 1,437 D$.

Le tableau suivant donne les résultats d'essais témoins effectués selon la recette avec des acides de dissolution de titres très différents, ceux inscrits sur une même ligne correspondent à des opérations simultanées, chauffées dans le même bain.

TABLEAU VII.

Essais effectués d'après la recette.

Titre s de l'acide de dissolution en SO_2H 0/0 (%)	O/0 d'acide trisulfonique formé dans les essais sur les naphthalène-disulfonates de Na			
	1.5	1.6	2.6	2.7
70			7,05	85,7
81,9		84,7	5,4	
87,6			6,2	88,0
87,6		86,5	6,4	
87,6		88,0	6,4	
93,8			7,1	85,9
93,8		86,8	7,6	
98,4		91,8	8,2	
100,5			6,9	87,1
100,5		90,5	7,5	89,8
100,5	12,0	89,5	8,5	89,8
100,5	11,65	89,0		
102,9			8,15	90,6
102,9			8,0	86,5
108		86,1	5,5	

(*) SO_2H existant ou formé après dilution par l'eau.

Nous avons appliqué la méthode au dosage de mélange de produits purs en utilisant les conditions de nos essais de mise au point qui diffèrent légèrement de celles de la recette par l'absence d'un acide spécial pour la dissolution des acides disulfoniques et par la nitration faite dans un acide sulfurique plus concentré. Les résultats sont donnés dans le tableau VIII.

(13) D'après les données bibliographiques, ces deux produits ne coexistent pas pratiquement lors d'une sulfonation; voir FIERZ et HASLER, *Helv. Chim. Acta*, 1923, 6, 1130.

TABLEAU VIII.

0,5 g environ de mélange chauffé avec 2 cm³ d'oléum à 25 0/0 de SO₃ pendant 5 heures; nitration : 6 heures avec 5 cm³ du réactif A.

Poids mis en jeu des naphthalènesdisulfonates					Volume des gaz réduits à 0° et 760 mm.				0/0 2.6 ou 1.5 dans le mélange	
2.6	2.7	1.5	1.6	total	dosage à blanc	réel	diff.	diff. ramenée à 1 g de disulfonate	Calc.	Tr.
6,4113	0,0647			0,4760	35,55	30,90	4,65	9,77	86,4	86,3
0,3066	0,1639			0,4705	35,79	25,64	10,15	21,6	65,2	65,8
0,2521	0,2084			0,4605	35,55	22,56	12,99	28,2	54,7	54,4
		0,3187	0,2373	0,5560	33,83	15,35	18,48	33,2	57,3	57,15
		0,1080	0,3948	0,5128	33,83	9,55	24,28	47,3	21,5	22,4
cm ³ de gaz correspondant à 1 g des disulfonates									2.6	1,855
									2.7	59,6
									1.5	15,8
									1.6	56,4

(Résultats permettant le calcul de l'avant-dernière colonne et obtenus avec des produits non mélangés).

3° DÉTERMINATION D'UNE RELATION ENTRE LES QUANTITÉS DES ACIDES DISULFONIQUES, PAR NITRATION A CHAUD DANS L'ACIDE SULFONIQUE ANHYDRE

Nous avons déjà rappelé que les acides naphthalène-disulfoniques ne fixent qu'un groupe nitro lorsqu'on les traite à froid par un excès d'acide nitrique, en milieu sulfurique anhydre. Les dérivés mononitrés obtenus possèdent des propriétés différentes suivant qu'ils dérivent des acides 1.5 et 1.6, qui ont au moins un de leurs groupes sulfoniques en position α , ou des acides 2.6 et 2.7 qui n'en ont aucun dans cette position (14). En milieu sulfurique anhydre, c'est-à-dire dans leur milieu de formation, les premiers se transforment en produits réducteurs incapables de se renitrer tandis que les seconds se dinitrent à chaud en présence d'un excès d'acide nitrique, la réaction se produisant plus rapidement sur le dérivé mononitré de l'acide 2.7 que sur celui de l'acide 2.6.

Nous avons utilisé cette propriété pour établir un procédé de dosage fournissant une nouvelle relation entre les quantités des acides disulfoniques. Il permet de calculer ces quantités si l'on connaît déjà une première relation entre elles, par exemple celle fournie par le dosage que nous venons de décrire.

Il consiste à nitrer à chaud le mélange étudié en présence d'acide sulfurique anhydre et à doser l'excès d'acide nitrique. En opérant à 60°, la dinitration des acides 2.6 et 2.7 est d'abord très rapide puis après quelques heures elle devient très lente : elle n'augmente plus que de 1 à 3 0/0 lorsque la durée de la réaction passe de 3 heures à 5 h. 1/2. Le dosage est donc facile à effectuer.

Nous donnons ci-dessous la recette utilisée.

Recette. — Dans un tube à essais contenant 0,32 g du mélange des naphthalène-disulfonates de sodium dissous dans 1,3 cm³ d'acide sulfurique à s' 0/0 de SO₃H₂, on ajoute n' cm³ d'oléum à 35 0/0 et 10 cm³ de réactif C. On chauffe le liquide 3 heures à 60° puis on le refroidit et on le verse dans le nitromètre (8). On lave les récipients avec 1,5 cm³ d'acide à 85 0/0 puis avec 5,4 + m' cm³ d'eau que l'on introduit en plusieurs fois dans l'appareil en évitant de mélanger les couches. On agite ensuite celui-ci brusquement d'abord, puis normalement. Le volume lu doit être de 12 à 15 cm³.

Un dosage à blanc est effectué de la même façon mais sans introduire de produits et sans chauffer. Les quantités du réactif sulfonitrique destinées à ce dosage et au dosage principal doivent être mesurées à des instants rapprochés pour éviter les erreurs provenant des variations de température. Il faut aussi laisser égoutter la pipette utilisée pour ces mesures pendant un temps fixe, par exemple 30 secondes.

Les fixations d'acide nitrique en mol. par mol. qui servent de base au calcul du dosage sont les suivantes :

1,04 pour l'acide 1.5
1,02 pour l'acide 1.6
1,94 pour l'acide 2.7
1,38 pour l'acide 2.6

Pour des dosages précis, il peut y avoir intérêt à effectuer des dosages témoins simultanés avec des produits purs.

On donne aux quantités n' et m' des valeurs variant avec le titre s' de l'acide de dissolution de façon que la titration et le dosage nitrométrique soient exécutés en présence d'acides de concentrations sensiblement constantes. La correspondance de ces trois quantités est la suivante :

s'	n'	m'
81	1,0	0,3
86	0,7	0,2
93	0,3	0,1
99	0	0

Les dosages suivants de mélanges synthétiques de produits purs ont été effectués selon la recette, mais au lieu d'ajouter séparément les différents réactifs, comme il y est indiqué, on a ajouté le produit à doser dans leur mélange.

TABLEAU IX.

Dosages de mélanges de produits purs. Volume de gaz de l'essai à blanc commun : 35,49 cm³

N° de série	Volume de gaz à 0° et 760 mm en cm³										
	Calculés									Trouvés	
	Poids des isomères en g				correspondant à l'acide nitrique fixé par les isomères					lu corresp ^t à l'ac. nitrique fixé (35,49 — nombre colone précédente)	
	1.5	2.7	2.6	1.6	15	2.7	2.6	1.6	total		
I		0,1064	0,0528			13,86	4,90		18,76	16,52	18,97
		0,0918	0,0398	0,0412		11,83	3,69	2,82	18,34	16,89	18,60
		0,0823	0,0424	0,0802		10,69	3,93	5,51	20,13	15,48	20,01
		0,0395	0,0199	0,2020		5,15	1,85	13,85	20,85	14,80	20,69
II	0,1160	0,0443	0,0239	0,1125	8,11	7,70	2,25	5,78	23,82	11,92	23,57
III		0,1638		0,1608	11,41			10,99	22,40	13,22	22,27
			0,1017	0,1634			9,42	11,18	20,60	15,13	20,36
		0,0252	0,1141	0,026	1,78	14,88	2,41	1,60	20,65	15,02	20,47
		0,0236	0,0847	0,0885	1,64	11,00	8,19	1,64	22,47	13,31	22,18

Il y a lieu de signaler que dans les conditions du dosage les acides α et β -naphtalène sulfoniques se dinitrent lentement, la fixation étant après 3 heures de 1,68 mol. pour l'acide α et de 1,77 pour l'acide β et respectivement de 1,75 et 1,87 après 4 h. 40. Il est probable qu'une partie du produit a été resulfonée en acide disulfonique avant d'être nitrée. Si l'on voulait doser des mélanges contenant ces produits, il y aurait lieu d'éviter la perturbation ainsi produite en effectuant une mononitration préalable en présence d'acide sulfurique aqueux comme dans le titrage des groupes sulfoniques.

Dans les mêmes conditions l'acide trisulfonique 1.3.6 se nitre lentement; pour les durées que nous venons d'indiquer il fixe respectivement 0,298 et 0,316 groupe nitro.

(Laboratoire de recherches de la Société des Matières Colorantes et Produits Chimiques de Saint-Denis.)

N° 39. — Étude de la sulfonation du naphthalène. IV. Sulfonation des acides monosulfoniques, désulfonation des acides disulfoniques; par Robert LANTZ (1.7.41.)

Si l'on part de l'hypothèse que les différents phénomènes produits par l'action de l'acide sulfurique sur les dérivés sulfoniques du naphthalène résultent d'une combinaison des réactions de sulfonation et de désulfonation, la connaissance des vitesses de celles-ci permet, au moins en théorie, de connaître complètement ces phénomènes. Pour étudier la désulfonation du naphthalène, nous avons donc déterminé la variation en fonction du temps, des quantités d'acides disulfoniques ou monosulfoniques formés respectivement par l'action de l'acide sulfurique sur les acides mono ou disulfoniques. Les principaux résultats obtenus sont les suivants :

1° Les vitesses de sulfonation des acides α et β naphthalène-sulfoniques croissent très rapidement avec la concentration de l'acide sulfurique; dans des conditions expérimentales identiques celle de l'acide α est 5 à 15 fois plus petite que celle de l'acide β qui est elle-même

plus petite que celle du naphthalène. Pour une augmentation de 10° celle de l'acide β est multipliée par environ 2,5.

2° Les vitesses de désulfonation des acides 1.5 et 1.6 sont voisines, il en est de même de celles des acides 2.6 et 2.7; les premières qui correspondent principalement à l'élimination d'un groupe placé en α sont supérieures aux secondes qui correspondent à l'élimination d'un groupe en β . Elles sont toutes plus petites que les vitesses d'élimination des mêmes groupes dans les acides monosulfoniques. Dans les limites de concentrations sulfuriques étudiées la vitesse de désulfonation de l'acide disulfonique 2.7 augmente avec cette concentration.

Dans un travail antérieur, nous avons montré que la proportion relative des acides α et β naphthalène-sulfoniques formés tout d'abord dans la sulfonation élémentaire du naphthalène par l'acide sulfurique dépend peu de la concentration de ce réactif ou de la température. Les grandes variations dans cette proportion, signalées maintes fois, résultent de la désulfonation ultérieure de ces produits régénérant du naphthalène qui est ensuite resulfoné; la répétition de ces réactions inverses conduit en effet à une augmentation de la quantité d'acide β qui se désulfone plus lentement que son isomère. Un équilibre se produit finalement comportant l'hydrocarbure initial et ses deux dérivés monosulfonés. Nous avons vu aussi que les vitesses des deux réactions augmentent toutes deux avec la concentration de l'acide sulfurique mais celle de la sulfonation beaucoup plus rapidement que l'autre.

Nous avons entrepris de nouvelles recherches concernant la disulfonation du naphthalène, réaction dont on connaît l'importance industrielle. Comme nous l'avons fait dans l'étude de la monosulfonation, nous avons examiné séparément les réactions élémentaires de sulfonation et de désulfonation dont la combinaison constitue le phénomène global et nous avons cherché à déterminer comment varient leurs vitesses quand on change les conditions opératoires. Ces recherches, dont nous donnons ci-dessous le compte rendu, sont plus complexes que les précédentes car la sulfonation porte sur deux produits, les acides α et β naphthalène-monosulfoniques, au lieu d'un, et la désulfonation sur quatre, les acides naphthalène-disulfoniques 1.5, 1.6, 2.6 et 2.7, au lieu de deux. Dans un autre mémoire, nous étudierons la formation et la transformation des acides disulfoniques.

L'exécution du présent travail nécessitait la connaissance de méthodes pour doser le naphthalène et ses acides mono et disulfoniques. Le premier corps a été évalué par différence en l'éliminant par filtration du mélange réactionnel dilué avec de l'eau et en déterminant par dosage chromique (1) la matière organique qui reste. Pour obtenir la proportion relative des acides mono et disulfoniques, nous avons tout d'abord employé le procédé consistant à éliminer l'acide sulfurique par le carbonate de baryum, à transformer les sels de baryum des acides sulfoniques en sels de sodium et à doser dans ceux-ci d'une part le soufre et d'autre part la matière organique par oxydation chromique (1). Nous avons ensuite utilisé la méthode nitrométrique plus rapide, décrite récemment (2).

Nos expériences ont porté sur les sels de sodium des acides mono et disulfoniques, plus faciles à manipuler que ces produits eux-mêmes. Leurs préparations ont été exécutées par les méthodes indiquées antérieurement (3).

Comme précédemment on évite des variations importantes du titre de l'acide sulfurique au cours de la réaction en utilisant une quantité importante de ce réactif relativement à l'acide sulfonique mis en jeu; dans les conditions adoptées et dans les cas les plus défavorables, ce titre change de moins de 1 0/0 pour une réaction totale. Il faut cependant tenir compte de cette variation, lorsque l'on compare une sulfonation avec une désulfonation faite avec le même acide, car elle se produit en sens inverse dans les deux réactions. On remarque aussi que la transformation des sels de sodium des acides mono- et disulfoniques en acides libres qui demande respectivement une et deux molécules d'acide sulfurique, produit une diminution, d'ailleurs relativement faible, de la quantité de ce réactif.

Dans beaucoup de cas, l'évaluation de la vitesse de sulfonation ou de désulfonation est rendue difficile par suite de l'existence de la réaction antagoniste se produisant dans les mêmes conditions. Celle-ci n'a que très peu d'influence au début d'un essai car la matière sur laquelle elle agit commence seulement à se former; au contraire lorsque l'équilibre est atteint elle transforme autant de matière que la réaction étudiée. On ne pourra donc la négliger que lorsque la quantité de matière transformée, que l'on mesure, est faible par rapport à celle existant à l'équilibre ou plus simplement par rapport à celle mesurée dans une expérience beaucoup plus longue (*) (**). Il ne faut cependant pas que cette quantité soit trop faible afin que les mesures restent assez précises.

(*) Certaines vitesses inscrites sur les tableaux de ce mémoire sont certainement sous-évaluées car elles ont été calculées à partir de mesures de matière transformée trop considérables. Nous ne les avons donné qu'à titre indicatif; elles sont marquées du signe (X).

(**) Dans les cas où la quantité de matière transformée présente un maximum (voir fig. 2 de la page 261), cette dernière règle pourrait conduire à des résultats inexacts. Il y a lieu alors de n'utiliser que des mesures où la quantité de matière transformée est faible par rapport à ce maximum.

En utilisant des expériences remplissant les conditions précédentes on peut mesurer une vitesse instantanée initiale. Nous l'avons, en général, évaluée en proportion pour cent transformée en une heure. Pour une réaction du premier ordre, comme le sont probablement celles que nous étudions, le nombre ainsi obtenu représente aussi la vitesse à un autre instant que l'on définit comme la précédente mais en considérant que la proportion pour cent est comptée par rapport à la matière existant à cet instant. D'ailleurs, quel que soit l'ordre de la réaction, si celui-ci est connu, la vitesse à un instant quelconque peut théoriquement être calculée à partir de la vitesse initiale. Il suffira donc d'étudier l'influence de la température ou de la concentration sur cette dernière pour connaître l'action de ces facteurs sur la vitesse à un stade quelconque de la réaction.

Les expériences sont effectuées dans des tubes scellés que l'on a soin d'agiter à la main au cours de l'essai tant qu'il y reste des particules non dissoutes. Leur chauffage à 180° est effectué dans un bain d'huile de vaseline chauffé par de la vapeur d'aniline bouillante; le chauffage aux autres températures supérieures à 80° dans un bain d'huile agité mécaniquement à chauffage électrique et celui aux températures plus basses dans le même bain rempli d'eau. Les essais faits à 200° sont agités mécaniquement dans une étuve.

L'évaluation de la durée d'une opération présente une certaine incertitude lorsque son origine est mal définie par suite de l'intervalle de temps relativement important nécessaire pour obtenir la dissolution du sulfonate employé ou pour atteindre la température de réaction. Dans ces cas on peut quand même comparer de façon correcte des essais de durées différentes si on a soin de les commencer au même instant et de les chauffer dans le même bain. Dans les tableaux de notre exposé, tous les résultats d'une série ainsi exécutée sont munis d'une même lettre en indice.

Vitesses de sulfonation des acides naphthalène monosulfoniques.

Nous résumons dans le tableau I les résultats des sulfonations effectuées sur le sel de sodium de l'acide β naphthalèmonosulfonique.

Avec la plupart des acides on a effectué des essais à deux températures différentes, la plus élevée ayant également servi pour une série d'essais avec l'acide de titre immédiatement inférieur et la plus faible pour une série avec celui de titre immédiatement supérieur. On peut ainsi comparer deux à deux à la même température les vitesses de sulfonation (voir avant-dernière colonne) concernant des acides différents et déterminer approximativement leur coefficient de température (voir dernière colonne).

On constate ainsi, d'une part, que ces vitesses augmentent très rapidement avec la concentration de l'acide sulfurique utilisé surtout pour les hauts titres et, d'autre part, que leur coefficient de multiplication pour une augmentation de la température de 10° varie entre 2,1 et 2,7. Ce coefficient peut être considéré comme constant vu l'imprécision de nos essais. Nous adopterons pour lui la valeur moyenne approximative de 2,5.

On peut se faire une meilleure idée d'ensemble du phénomène en déterminant les valeurs qu'auraient les vitesses correspondant aux différentes concentrations sulfuriques si elles avaient été mesurées à la même température; par exemple, à 20°. Nous avons calculé ces vitesses réduites à partir de celles contenues dans le tableau précédent, en utilisant le coefficient moyen indiqué ci-dessus exprimant la variation de la vitesse en fonction de la température. Nous les avons inscrites dans le tableau II. On obtient ainsi deux valeurs légèrement différentes pour un même acide lorsqu'il a été étudié à deux températures différentes, mais leur écart est assez faible pour ne pas modifier l'allure des phénomènes car il est toujours nettement inférieur à celui qui sépare les vitesses correspondant à deux acides de titres immédiatement voisins. Nous avons souligné la valeur correspondant à la meilleure série d'essais.

Sur ce tableau, on constate que la vitesse de sulfonation s'accroît considérablement lorsqu'on augmente la concentration sulfurique; elle est multipliée par 20 millions environ quand celle-ci varie de 64,5 à 98,2 0/0 et son accroissement continue pour les titres plus élevés. Pour pouvoir établir une courbe avec des nombres aussi différents, nous en avons pris les logarithmes (inscrits dans la dernière colonne du tableau II), que nous avons portés en ordonnées dans la figure 1, les abscisses figurant les concentrations.

Cette courbe permet de constater qu'un même accroissement de concentration sulfurique augmente d'autant plus la vitesse que la concentration est plus élevée. Au voisinage de la concentration de 70 0/0 un accroissement de 2 0/0 multiplie la vitesse par 2 environ et au voisinage de 97 0/0 par 5 environ.

TABLEAU I.

Sulfonation de β -naphtalène sulfonate de sodium titrant 99,7 0/0 (dosage par oxydation chromique).

1° Sur 0,45 g et 4 cm³ d'acide sulfurique à 64,5; 70,1; 76,1; 82,2; 88,3 et 94,4 0/0, dosage par la méthode soufre, matière organique;

2° Sur 0,18 g et 2 cm³ d'acide sulfurique à 98,2; 98,9; 102,1 et 103,3 0/0, dosages par méthode nitrométrique.

Titre de l'acide sulfurique en SO ₃ H, 0/0	Température	Durée des opérations et acide sulfonique disulfoné en 0/0 de la quantité initiale						Quantité sulfonée à l'heure en 0/0 de la quant. initiale	Coefficient de multipl. de la vitesse pour 10°
64,5	180°	minutes	30	60	120				
		0/0	14 _m	1 _i	24 _m				
70,1	180°	minutes	10	20	20			108	
		0/0	18 _m	25 _i	27 _m				
	140°	heures	1	2	6	12	24		
		0/0	5 _m	11 _i	31 _m	33 _i	36 _m	5,5	2,1
76,1	140°	minutes	30	60	120				
		0/0	18 _m	29 _i	54 _m			36	
	100°	heures	18	36					
		0/0	10 _m	24 _i				0,65	2,7
82,2	100°	heures	1	2	4				
		0/0	13 _r	20 _r	40 _r			13	
	80°	heures	12	24					
		0/0	28 _m	34 _i				2,5	2,3
88,3	80°	minutes	20	40	60				
		0/0	35 _m	38 _i	70 _m			57 (x) (*)	
	50°	heures	6	12					
		0/0	45 _m	57 _i				7 (x) (*)	
94,4	50°	minutes	10	15					
		0/0	26 _m	35 _i				156	
	20°	heures	1	1 1/2	2	4			
		0/0	7 _r	12 _r	15 _i	26 _m		8	2,7
98,2	20°	minutes	5	10	20	63			
		0/0	18,0 _r	23,1 _r	33,3 _r	68,5 _r		170	
98,9	20°	minutes	5	5					
		0/0	38,9 _r	41,4 _r				480 (x) (*)	
102,1	20°							tr. grand	
103,3	20°	minutes	5						
		0/0	99 _r					tr. grand	

NOTE. — Avec l'acide à 64,5 0/0 il se produit une désulfonation partielle en naphtalène. Avec l'acide à 76,1 0/0 à 100°, la dissolution n'est jamais complète; avec l'acide à 82,2 0/0 à 80°, elle le devient après quelques heures et avec l'acide à 94,4 0/0 à 20°, après 1 heure 1/2.

TABLEAU II.

Vitesses de sulfonation de l'acide β -naphtalène sulfonique ramenées à 20°.

Titre de l'acide sulfurique en SO ₃ H, 0/0	Température	Acide β sulfoné à l'heure à 20° en 0/0 de la quantité initiale	Log. décimal du nombre souligné de la colonne précédente
64,5	180°	$6,8 \times 10^{-6}$	— 5,17
70,1	{ 180°	$4,6 \times 10^{-6}$	
	{ 140°	$8,8 \times 10^{-6}$	— 4,06
76,1	{ 140°	$5,9 \times 10^{-6}$	
	{ 100°	$4,3 \times 10^{-6}$	— 3,23
82,2	{ 100°	$8,6 \times 10^{-6}$	— 2,07
	{ 80°	$10,3 \times 10^{-6}$	
88,3	{ 80°	$2,3 \times 10^{-1}$ (x) (*)	
	{ 50°	$4,5 \times 10^{-1}$ (x) (*)	— 0,35 (x) (*)
94,4	50°	10	
	20°	8	0,903
98,2	20°	170	2,23

Nous avons déjà fait une constatation analogue en étudiant la sulfonation du naphthalène (1).

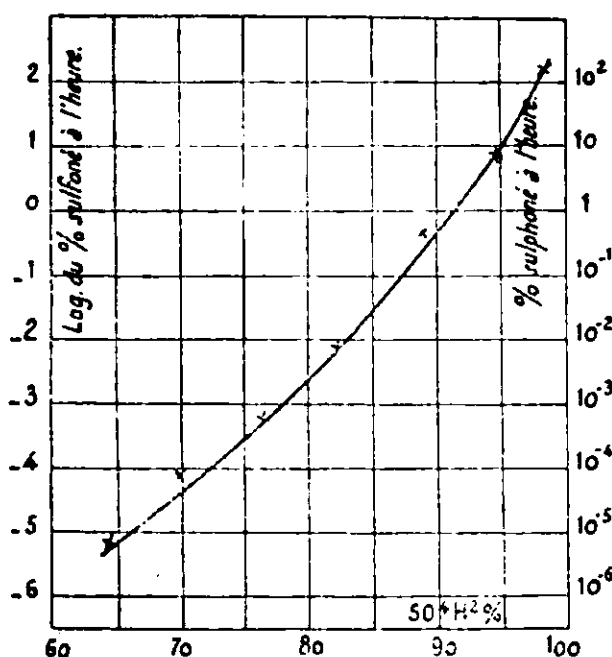


Fig. 1.

Sulfonation de l'acide β naphthalène sulfonique : O/O sulfoné à l'heure (et son logarithme) ramené à 20° en fonction du titre de l'acide sulfurique.

Sil'on compare, à une même concentration, la vitesse de cette dernière sulfonation à celle que nous étudions on constate que leur rapport ne varie que très peu avec ce facteur. On remarque aussi que la première est nettement plus grande que la seconde mais qu'elle n'en est pas très différente; ainsi par exemple avec de l'acide sulfurique à 82,2 O/O, à 90° elle ne dépasse pas beaucoup l'autre mesurée seulement 10° plus haut, les sulfonations à l'heure étant respectivement de 19,6 et 13 O/O.

Si donc il existe de l'acide β en présence de naphthalène les sulfonations des deux corps se produiront simultanément. On explique ainsi le fait qu'au cours de la préparation de cet acide monosulfonique par sulfonation il se produit nécessairement comme produits accessoires, non seulement de l'acide α monosulfonique (5), mais aussi des acides disulfoniques.

Nous avons effectué des essais de sulfonation de l'acide α -naphthalène sulfonique analogues aux précédents auxquels on pourra les comparer. Nous avons inscrit dans le tableau III un certain nombre de résultats dont les équivalents concernant l'acide β se trouvent dans le tableau I, et dans le tableau IV les résultats d'autres essais effectués sur les deux produits qu'on pourra comparer entre eux, mais non pas avec les précédents, les acides sulfuriques employés n'ayant pas été titrés avec une précision suffisante.

TABLEAU III.

Sulfonations de 0,15 g environ du sel de sodium de l'acide α -naphthalène-sulfonique par 2 cm³ d'acide sulfurique. Dosages nitrométriques.

Titre de l'acide sulfurique en SO ₃ H, O/O	Température	Durée de l'opération et acide sulfonique disulfoné en O/O de la quantité initiale			Quantité sulfonée à l'heure en O/O de la quantité initiale
98,2	20°	minut.: 44	90	180	
		O/O : 11,4,	18,8,	35,4,	15,6
98,9	20° ..	minut.: 11 1/2	25—heures : 50		
		O/O : 5,4,	11,05,	95,7,	30
99,85	20°	minut.: 5			
		O/O : 44,6,			530 (x) (*)

NOTA. — Avec l'acide à 98,9 O/O, la dissolution dure 2 à 3 minutes; le résultat du premier essai doit être légèrement trop faible de ce fait.

Les résultats sont comparables à ceux de même indice du Tableau I.

TABLEAU IV.

Sulfonation de 0,16 g de naphthalène-monosulfonate par 4 cm³ d'acide sulfurique à 87,5 0/0 ou 2 cm³ d'acide à 94 0/0. Dosages nitrométriques.

Titre de l'acide sulfurique en SO ₃ H, 0/0 (environ)	Température	Durée	Acide sulfonique disulfoné en 0/0 de la quantité initiale	
			Acide α	Acide β
87,5	63°	45 minutes	5,5 ₄	31,5 ₄
		1 heure (calculé)	7,3	42,0 (×) (*)
		4 —		31,4 ₁
94,0	20°	2 heures		15,1 ₁
	20°	6 —	8,4 ₄	
	20°	24 —	35,2 ₁	
	22°	1 — (calculé)	1,4	
	20°	1 — —		7,5

NOTA. — La plus grande quantité d'acide sulfurique à 87,5 0/0 est utile pour la dissolution de l'isomère α; celle-ci n'est cependant pas absolument complète à la fin de l'essai: les chiffres obtenus sont donc légèrement sous-évalués. Au contraire, dans ces conditions, la dissolution de l'acide β est complète après 3 minutes.

La vitesse de sulfonation de l'acide α comme celle des autres produits précédemment étudiés augmente rapidement avec la concentration de l'acide sulfurique, l'augmentation étant surtout sensible pour les titres les plus forts, voisins de 100 0/0.

Pour faciliter la comparaison des vitesses de sulfonation des deux acides monosulfoniques, nous avons établi le tableau suivant V, en utilisant les résultats précédents.

TABLEAU V.

Rapport calculé des vitesses de sulfonation des acides α- et β-naphthalénemonosulfoniques extraites des tableaux I, IV et V.

Titre de l'acide sulfurique en SO ₃ H, 0/0	Température	Rapport de la vitesse de sulfonation de l'acide β à celle de l'acide α
environ 87,5	63°	5,7
environ 94	20°	5,4
98,2	20°	10,9
98,9	20°	16

NOTA. — Le premier rapport est probablement légèrement trop grand pour les raisons indiquées en nota du tableau IV. Le dernier rapport est sous-évalué car la vitesse de sulfonation de l'acide β correspondante du tableau I est elle-même sous-évaluée étant calculée à partir d'une quantité trop grande de matière transformée.

Ce tableau montre que la sulfonation de l'acide β est toujours plus rapide que celle de l'acide α, le rapport des vitesses de ces réactions augmentant de 5 à 16 environ lorsque la concentration de l'acide sulfurique passe de 87,5 0/0 à 98,9 0/0. Il est à remarquer que cette variation est nettement plus petite que celles des vitesses elles-mêmes; en effet, en réduisant à 20°, comme nous l'avons fait dans le tableau 2, la vitesse de sulfonation de l'isomère α concernant le plus faible des acides précédents on trouve qu'elle est 250 fois plus petite que celle concernant le plus fort.

Il semble d'ailleurs que le changement dans le rapport des deux vitesses ne commence que pour les acides les plus concentrés, peut-être parce qu'alors une deuxième réaction de sulfonation commence à se produire qui diffère par son mécanisme de celle provoquée par les acides plus faibles (6). Il serait intéressant d'étudier d'autres sulfonations à ce point de vue. La comparaison de celles de l'acide β et du naphthalène ne montre, comme nous l'avons vu, qu'une faible variation de ce rapport mais alors on n'a pu mettre en parallèle que des essais effectués avec des acides de titres relativement faibles compris entre 70,1 et 88,3 0/0 de SO₃H.

La sulfonation élémentaire du naphthalène, plus rapide que celle de l'acide β l'est, d'après ce qui précède, encore bien plus que celle de l'acide α. On sait qu'elle fournit ce dernier produit en quantité prépondérante et qu'elle en constitue le mode de préparation habituel. Si donc, on ne prolonge pas inutilement sa durée, l'acide α une fois formé ne serait que peu resulfoné et pourra donc être obtenu à peu près exempt de ses produits de sulfonation.

Vitesses de désulfonation des acides naphthalène-disulfoniques.

Nous étudierons d'abord la désulfonation des isomères 2.6 et 2.7 dont les groupes sulfoniques sont tous deux placés en position β , puis celles des acides 1.5 et 1.6 possédant au moins un groupe en position α .

Les essais effectués sur les premiers sont résumés dans le tableau VI.

Dès le premier essai effectué avec l'acide à 76,1 0/0, la désulfonation ne progresse plus par suite d'un équilibre résultant de la resulfonation de l'acide monosulfonique formé; on ne peut donc pas évaluer directement la vitesse de réaction. Les désulfonations faites au moyen des acides titrant 64,5 0/0 et moins fournissent du naphthalène reconnaissable par son odeur et par sa précipitation après dilution; on en a évalué la quantité sauf dans les essais faits avec le premier de ces acides où elle est négligeable.

La légère infériorité de la vitesse de désulfonation de l'acide 2.6 constatée dans tous les essais, par rapport à celle de son isomère, est due, au moins en partie, à sa dissolution plus lente. On peut donc, en première approximation, considérer que les vitesses de désulfonation des deux corps sont égales. Les différences, qui peuvent exister entre elles sont en tout cas négligeables comparées à celles qui les séparent des vitesses de désulfonation des autres acides disulfoniques.

TABLEAU VI.

Essais en tubes scellés à 180° sur les naphthalène-disulfonates de sodium 2.6 et 2.7 titrant respectivement par oxydation chromique 98,6 et 99,7 0/0 et contenant 0,5 et 0,14 0/0 d'eau.

Titre de l'acide sulfurique en SO ₃ H, 0/0	Durée de l'essai	Quantité désulfonée en 0/0 de la quantité initiale	
		Essais sur le 2.6	Essais sur le 2.7
76,1	1 h.	10,	15,
	2 h.	12,	14,
70,1	30 m.	9,	
	31 m.		12,
	2 h.	17,	18,
	3 h. 15 m.	25,	27,
64,5	1 h. (calculé)		23 (×) (*)
	45 m.		15,
	1 h. 30 m.		17,
	3 h.	34,	
	6 h.	30,5,	36,
58,3	10 h.	33,	40,
	1 h. (calculé)		20
	3 h.	8,5,	15,6,
		(dont 0,9 en naphthalène)	(dont 2,0 en naphthalène)
	5 h.	22,9,	29,4,
51,7		(dont 1,8 en naphthalène)	(dont 2,0 en naphthalène)
	1 h. (calculé)		5,2
	6 h.		22,1,
			(dont 4,5 en naphthalène)
	12 h. 40 m.		36,6,
			(dont 15,5 en naphthalène)
	18 h.	32,8,	42,5,
		(dont 12,6 en naphthalène)	(dont 25,3 en naphthalène)
	38 h.		70,0,
			(dont 53,1 en naphthalène)
	1 h. (calculé)		3,7

NOTA. — La dissolution du disulfonate 2.7 est toujours très rapide, celle du 2.6 ne devient complète qu'après 20 minutes dans l'acide sulfurique à 76,1 0/0, 50 minutes dans les deux acides suivants et 2 heures 1/2 dans l'acide à 58,3 0/0.

2° Les essais destinés au dosage du naphthalène ont été effectués avec 0,3 g de disulfonate et 2 cm³ des acides à 58,3 0/0 et 51,7 0/0. Après dilution par de l'eau, filtration, lavage du filtre et évaporation des filtrats à 4 ou 5 cm³, on titrait à la façon habituelle par le mélange coromique. La différence entre le nombre trouvé et la quantité mise en jeu, tous deux exprimés en naphthalène, donnait la quantité formée de cet hydrocarbure;

3° Le dosage de la proportion relative des acides mono et disulfoniques est effectué par la méthode d'évaluation du soufre et de la matière organique sur des essais utilisant 0,6 g de disulfonate et 4 cm³ d'acide sulfurique.

En examinant les différentes valeurs de la vitesse de désulfonation de l'acide 2.7, on constate qu'elles croissent, d'ailleurs lentement, avec le titre sulfurique. On sait que des observations analogues ont été faites précédemment sur différents acides sulfoniques (7) à noyau benzénique et sur les acides monosulfoniques du naphthalène (8).

Nous avons également effectué des essais pour étudier la désulfonation plus poussée des deux acides disulfoniques précédents en utilisant un acide sulfurique de titre faible qui n'a aucune action sulfonante sur les acides monosulfoniques et sur le naphthalène.

TABLEAU VII.

Désulfonation à 200° pendant 5 heures de 0,9 g de naphthalène-disulfonate 2.6 et 2.7 par 6 cm³ d'acide sulfurique contenant 45,9 0/0 de SO₃H.. Titrage de la proportion des acides naphthalène mono et disulfoniques par la méthode soufre, matière organique.

Acides disulfoniques	Molécules formées par 100 molécules initiales		
	Naphtalène	Acide monosulfo.	Acide di-sulfo.
2.6	47,0	10,6	42,4
2.7	43,0	14,5	42,5

NOTA. — 1° Les tubes contenant les mélanges sont chauffés dans une étuve d'air et agités mécaniquement par rotation autour d'un axe qui leur est perpendiculaire;

2° Après l'essai on verse dans 75 cm³ d'eau, filtre, lave, étend le filtrat à 250 cm³; on en prélève 80 cm³ qui sont évaporés à 3 cm³ environ. On les utilise pour le dosage chromique donnant la quantité d'acides sulfoniques non hydrolysés à l'état de naphthalène. Le reste du filtrat est traité de la façon habituelle pour le dosage de la proportion relative d'acides mono et disulfoniques par l'évaluation du soufre et de la matière organique.

Ces essais confirment que les deux isomères se comportent de la même façon, ils montrent aussi que l'acide monosulfonique qu'ils forment se désulfone plus vite qu'eux.

Cette conclusion peut d'ailleurs être déduite directement de l'étude des vitesses de désulfonation. D'après le tableau VI, celle de l'acide 2.6 correspondant à une réaction effectuée à 180° avec de l'acide à 51,7 0/0 est de 3,7 0/0 à l'heure alors que celle de l'acide β monosulfonique (9) est déjà de 1,6 0/0 à l'heure pour une température inférieure de 40° et pour le titre voisin de 51,4 0/0; à température égale, la seconde serait donc très supérieure à la première.

Il résulte de là que la présence d'un deuxième groupe sulfonique dans une molécule de naphthalène s'oppose à l'élimination d'un premier placé en β .

Des essais de désulfonation des acides disulfoniques 1.5 et 1.6 ont été effectués dans les mêmes conditions et en même temps que les précédents.

TABLEAU VIII.

Désulfonation des naphthalène disulfonates 1.5 et 1.6. Conditions et procédé de dosage du tableau VII. Chauffage simultané dans le même bain que les essais de ce tableau.

Acides disulfoniques	Molécules formées par 100 molécules initiales	
	Naphtalène	Acides mono et disulfoniques
1.5	92,5	7,5
1.6	92,5	7,5

NOTA. — 1° Titre par oxydation chromique des disulfonates initiaux:

1.5 = 100,5 0/0; 1.6 = 99,9 0/0

2° On n'a pas tenu compte des dosages de la proportion relative d'acides mono et disulfoniques, tout à fait imprécis par suite de la faible quantité de ces produits qui reste.

On obtient presque uniquement du naphthalène parce que l'acide monosulfonique, tout d'abord formé très rapidement, a le temps de se désulfoner pendant la longue durée de la réaction. La quantité d'acide disulfonique non désulfoné est plus petite que 7,5 0/0 alors qu'elle est de 42,5 0/0 pour les isomères 2.6 et 2.7. On vérifie ainsi que les acides étudiés se désulfonent beaucoup plus vite que ces derniers.

L'étude de la désulfonation progressive des acides 1.5 et 1.6 n'a été faite qu'avec l'acide à 70,1 0/0 de SO₃H.; les résultats sont consignés dans le tableau IX et dans la courbe de la figure 2.

TABLEAU IX.

0,6 g de naphthalène disulfonates de sodium 1.5 et 1.6 titrant respectivement, par oxydation chromique, 100,1 et 99,8 0/0 et contenant 0,35 et 0,15 0/0 d'eau traités à 140° par 4 cm³ d'acide sulfurique à 70,1 0/0. Dosages par la méthode soufre, matière organique.

Durée	Molécules d'acide monosulfonique formées pour 100 molécules d'acide disulfonique initial	
	Sur le 1.5	Sur le 1.6
20 m.	11.	16.
40 m.		20.
1 h.	29.	26,5 _a — 32,8 _b — 27,7 _d
2 h.		30,5 _c — 31 _d
4 h.		56 _d
5 h.	61 _d (approximatif)	
10 h.	12.	11.
21 h. 10 m.	11,5.	19.

NOTA. — Les deux premiers essais effectués avec le 1.5 contiennent du naphthalène reconnaissable à son odeur.

Les deux produits se comportent de la même façon. La différence, d'ailleurs relativement peu importante, entre les résultats qu'ils donnent après 20 minutes peut être due à la dissolution plus lente du 1.5 et aussi à une sous-évaluation de l'acide α qu'il forme dont on n'a pas dosé la partie désulfonée en naphthalène.

La quantité désulfonée à l'heure, au début de la réaction, est pour les deux produits de l'ordre de 30 0/0, elle est bien plus grande que celle fournie par les isomères 2.6 et 2.7 qui, dans les mêmes conditions de concentration sulfurique, n'atteint une valeur voisine qu'à une température plus élevée de 40°. Au contraire, elle est plus faible que celle donnée par l'acide α qui est déjà de 16 0/0 à l'heure à une température de 40° plus faible (10). On confirme ainsi, d'une part, que le groupe en position α des acides 1.5 et 1.6 s'élimine beaucoup plus rapidement que celui en position β des isomères 2.6 et 2.7 mais beaucoup moins vite que celui également placé en α de l'acide monosulfonique. Cette dernière conclusion prouve que la présence d'un deuxième groupe sulfonique contrarie l'élimination d'un premier placé en α . Nous avons vu qu'il en est de même lorsque ce premier groupe est placé en β . On remarque d'ailleurs que dans les deux cas, la position du deuxième groupe a peu d'influence sur la vitesse d'élimination du premier.

La désulfonation plus rapide de l'acide α explique la formation de naphthalène au début de la désulfonation de l'acide 1.5.

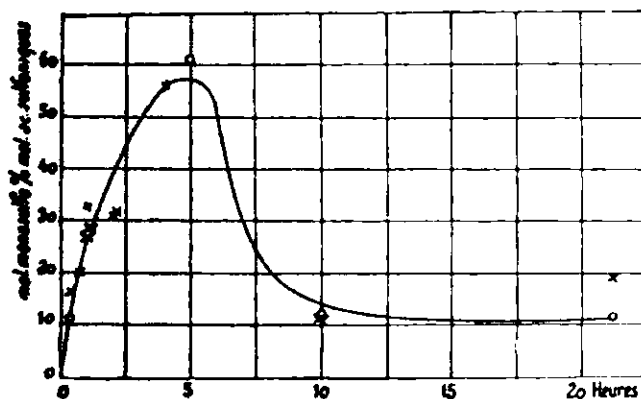


FIG. 2.

Désulfonation à 140° des acides naphthalènesulfoniques 1.5 et 1.6 par l'acide sulfurique à 70,1 0/0 — acide 1.5 : ○ — acide 1.6 : x.

L'examen des résultats du tableau IX transcrits sur les courbes de la figure 2 montre que la quantité désulfonée, après avoir augmenté, passe par un maximum puis décroît. Le phénomène est analogue à celui constaté en étudiant la désulfonation de l'acide α monosulfonique et il peut être expliqué de façon semblable. Nous reviendrons sur ce sujet.

Signalons que nos résultats concernant la désulfonation des acides naphthalènesulfoniques 1.5 et 1.6 sont sur certains points en contradiction avec les conclu-

sions d'Ambler et Scanlan et de Lynch et Scanlan, d'après lesquelles les deux groupes sulfoniques de ces produits sont éliminés simultanément (*). Nous avons vu qu'ils sont éliminés successivement. Cependant le groupe restant en dernier sur l'acide 1.5 s'en va beaucoup plus rapidement que celui parti tout d'abord. En ce qui concerne l'acide 1.6 il est probable que les vitesses de l'élimination des deux groupes sont du même ordre de grandeur (**).

Résumé — Conclusions

Nous avons étudié l'action de l'acide sulfurique sur les acides mono et disulfoniques en mesurant après des durées variables les quantités sulfonées des premiers ou désulfonées des seconds. On peut résumer comme suit les principaux résultats et conclusions obtenus :

1° Les vitesses de sulfonation des acides α et β naphthalène-sulfoniques croissent très rapidement avec la concentration de l'acide sulfurique.

Dans des conditions expérimentales identiques celle de l'acide α est 5 à 10 fois plus petite que celle de l'acide β , qui est elle-même plus petite que celle du naphthalène.

Pour une augmentation de température de 10° celle de l'acide β est multipliée par environ 2,5;

2° Les vitesses de désulfonation des acides 1.5 et 1.6 sont voisines, il en est de même de celles des acides 2.6 et 2.7; les premières, qui correspondent principalement à une élimination d'un groupe placé en α , sont supérieures aux secondes qui correspondent à l'élimination d'un groupe placé en β . Elles sont toutes plus grandes que les vitesses d'élimination des mêmes groupes dans les acides monosulfoniques.

Entre les limites des concentrations sulfuriques étudiées (51,7 à 64,5 0/0 de SO_3H_2) la vitesse de désulfonation de l'acide 2.7, seule examinée à ce point de vue, augmente avec cette concentration.

Remarque. — On peut donner un énoncé de la plus grande partie des conclusions précédentes qui fait ressortir la symétrie entre la sulfonation et la désulfonation.

Il tient compte du fait que dans la sulfonation du naphthalène et de ses acides α et β monosulfoniques le produit formé en quantité prépondérante est respectivement l'acide α monosulfonique, l'acide 1.5-disulfonique et l'acide 1.6-disulfonique dans lesquels le groupe nouvellement introduit se trouve en position α ; la vitesse d'introduction d'un groupe sulfonique est donc plus grande en cette position qu'en β . L'énoncé est le suivant :

La vitesse d'introduction ou d'élimination d'un groupe sulfonique placé dans un des cycles du noyau naphthalène est plus grande en position α qu'en β . Elle est diminuée par la présence d'un groupe sulfonique placé dans l'autre cycle, la diminution de la vitesse d'introduction étant moindre lorsque ce dernier groupe est en β que lorsqu'il est en α ; au contraire sa position a peu d'influence sur la vitesse d'élimination.

- (1) *Chimie et Industrie*, 1932, 27, 775. — (2) *Bull. Soc. Chim.*, mémoire précéent. — (3) *Bull. Soc. Chim.*, 1935, 2, 1916 et 1939, 8, 290. — (4) *Bull. Soc. Chim.*, 1935, 5° s., 2, 2098. — (5) *Loc. cit.*, p. 2105. — (6) Voir à ce sujet, *Bull. Soc. Chim.*, 1939, 6, 305. — (7) CRAFTS, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1907, 1, 926; *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1901, 34, 1350. — (8) R. LANTZ, *Bull. Soc. Chim.* (5), t. 2, p. 2100; voir aussi *Bull. Soc. Chim.*, t. 8, p. 303. — (9) *Bull. Soc. Chim.* (5), t. 2, p. 2101. — (10) *Bull. Soc. Chim.*, 1935, 2, 2100.

(Laboratoire de recherches de la Société des Matières Colorantes et Produits chimiques de Saint-Denis.)

N° 40. — Étude de la sulfonation du naphthalène.

V. Formation et transformation des acides naphthalène-disulfoniques; par Robert LANTZ (1.7.41.)

Ce travail est destiné à fournir des données quantitatives approchées permettant d'asseoir une explication qualitative des phénomènes se produisant lors de la disulfonation du naphthalène.

1° Nous avons montré qu'à 170°, en présence d'acide sulfurique de concentration comprise entre 75 et 94 0/0 de SO_3H_2 , il se produit une transposition réciproque des acides disulfoniques 2.6 et 2.7 conduisant à un équilibre dans lequel ces deux produits coexistent en quantités à peu près égales et que,

(*) Ces travaux ont paru après la fin de nos essais dans *Industrial and Engineering Chemistry* t. 19, p. 418 et 1010, d'après *Chemisches Zentralblatt*, 1927, 11, 1831 et 2748.

(**) Cela résulte de ce qui vient d'être dit et du fait signalé dans un article précédent (*Bull. Soc. Chim.*, 1935, 2, 2101), que l'acide α se désulfone un peu plus de 50 fois plus vite que l'acide β .

2° la transposition de l'acide 1.6, étudiée dans des milieux de titres différents en acide sulfurique ne peut être expliquée que si l'on admet la formation d'un acide disulfonique différent de ceux trouvés jusqu'ici dans cette réaction et que nous avons supposé être l'acide 1.7 naphthalène disulfonique, qu'Ufimzew et Kriwoschlukowa ont caractérisé, après la fin de nos recherches, dans le produit de sulfonation de l'acide β -naphthalène sulfonique. Ce produit apparaît très vite puis sa quantité diminue lentement en même temps que celle du produit initial, tous deux étant remplacés par les isomères 2.6 et 2.7. La vitesse de la réaction précédente augmente avec la concentration acide jusqu'à une certaine valeur de cette variable et se comporte ainsi comme celle de beaucoup de réactions exécutées en présence d'acide sulfurique;

3° Nous avons confirmé que la transposition de l'acide 1.5 se fait tout d'abord presque exclusivement en acide 1.6 (et peut-être 1.7).

En utilisant les données précédentes pour étudier la sulfonation des acides naphthalène monosulfoniques, nous avons trouvé:

4° Que cette réaction effectuée sur l'isomère β donne tout d'abord environ 70 0/0 d'acide 1.6, 16 0/0 de l'isomère nouveau (1.7?) le reste étant constitué par des quantités égales des acides 2.6 et 2.7, et

5° que la sulfonation de l'acide α donne tout d'abord environ 77 0/0 d'acide 1.5 (y compris éventuellement un peu d'acide 1.7) et 23 0/0 d'acide 1.6.

6° Les résultats précédents combinés avec ceux obtenus antérieurement permettent de déterminer de façon indirecte la proportion d'isomères que doit donner la disulfonation du naphthalène: ils sont en accord avec ceux obtenus par d'autres auteurs et par nous-même dans l'étude directe de ce phénomène et

7° ils permettent de donner une interprétation du mécanisme de la formation et de la transformation des acides disulfoniques du naphthalène qui, vraisemblablement, peut être considérée comme générale et applicable aux autres sulfonations. Comme conséquence, on montre que très prochainement, dans certains milieux sulfuriques, la transposition réciproque des acides α et β naphthalènesulfoniques se fait partiellement par l'intermédiaire de l'acide disulfonique 1.6 (et de l'acide 1.7) par une sulfonation suivie d'une désulfonation.

On sait que la sulfonation du naphthalène peut fournir les quatre acides disulfoniques 1.5, 1.6, 2.7 et 2.6; les deux premiers se forment à basse température et se transforment à plus haute température en donnant les deux autres. L'acide 2.6 était généralement considéré comme le produit prépondérant et même unique fourni par la réaction lorsque le chauffage est poussé à 160°-180° (1). Fierz-David et Hasler ont cependant montré que l'isomère 2.7 persiste dans ces conditions (2) et que sa proportion, dans le mélange, peut même devenir plus importante que celle de l'acide 2.6.

La transposition des acides naphthalène-disulfoniques les uns dans les autres, en milieu sulfurique, a été vérifiée directement sur des produits isolés. On a ainsi constaté la transformation de l'acide disulfonique 1.6 en ses isomères 2.6 et 2.7 en présence d'acide sulfurique à 93 0/0 (3) et, dans les mêmes conditions, la disparition progressive de l'acide 1.5 (4).

Le mécanisme du phénomène de transposition des acides sulfoniques a fait l'objet de nombreuses discussions: on admet généralement qu'il résulte d'une hydrolyse éliminant le groupe sulfonique, suivie d'une sulfonation le fixant à nouveau mais dans une position différente de celle qu'il occupait primitivement. Nous avons vu (5) qu'on objecte à cette explication qu'elle ne semble pas s'appliquer au phénomène très général, de l'isomérisation d'un acide sulfonique tout d'abord formé dans une sulfonation, dont on prolonge la durée. On comprend mal, en effet, que dans des conditions inchangées, on obtienne des acides sulfoniques différents, par la sulfonation d'un même produit, suivant qu'il a été introduit au début de la réaction ou qu'il s'est formé par hydrolyse au cours de celle-ci. L'objection a été levée dans le cas de la monosulfonation du naphthalène (6). On a pu démontrer, en effet, que les deux acides monosulfoniques α et β se forment tout d'abord ensemble, dans une proportion variant peu avec les conditions expérimentales et que la quantité du premier, qui domine alors, diminue ensuite parce qu'il se désulfone plus vite que son isomère. Rappelons qu'Erdman avait déjà admis une hypothèse analogue pour expliquer la transposition des acides monosulfoniques de l' α -naphtylamine (7).

Si les phénomènes concernant la formation et la transformation des acides disulfoniques du naphthalène sont explicables de la même façon, on pourra, en principe, les connaître complètement en déterminant les vitesses des phénomènes élémentaires de désulfonation et de sulfonation qui les conditionnent. Dans le mémoire précédent, nous avons cherché à nous faire une idée de la grandeur de ces vitesses en nous limitant pour celles de sulfonation, aux vitesses globales. La détermination de la proportion des isomères formés permet de terminer cette étude. Elle constitue une partie du présent travail qui comprend en outre l'étude de la disulfonation du naphthalène, non limitée aux phénomènes élémentaires, dans laquelle nous examinerons le phénomène complexe de la transformation des acides disulfoniques. Pour des raisons que nous indiquerons plus loin, nous donnerons le compte rendu de la deuxième étude avant celui de la première.

Les mesures que nous avons effectuées, seulement destinées à asseoir une expli-

cation des phénomènes, n'ont pas été faites avec la précision qui aurait été indispensable pour une étude quantitative plus approfondie.

Comme dans l'étude de la monosulfonation du naphthalène, nous avons opéré, non pas sur des acides sulfoniques libres, mais sur leurs sels de sodium plus faciles à préparer à l'état pur et à manipuler et l'acide sulfurique a été employé en quantités relativement considérables pour éviter que son titre varie de façon importante au cours d'un essai.

Les méthodes de dosage que nous avons employées ont été décrites antérieurement (8). Elles permettent d'éviter l'élimination de l'acide sulfurique. Nous avons vu qu'elles sont, en outre, rapides et suffisamment précises pour le but envisagé. Elles permettent de doser les différents acides disulfoniques lorsque le mélange étudié n'en comprend pas plus de trois. Nous pensions disposer ainsi d'un procédé utilisable dans tous les cas, car lorsque nous avons commencé nos recherches, on ne connaissait que quatre acides disulfoniques susceptibles de se former par l'action de l'acide sulfurique sur le naphthalène, dont trois seulement semblaient pouvoir coexister après une sulfonation ou une transposition (9), l'isomère 2.6 n'apparaissant qu'après la disparition de l'isomère 1.5. Nous verrons que la formation d'un isomère, alors inconnu, est venu compliquer notre travail.

En ce qui concerne les autres détails expérimentaux et en particulier les modes de chauffage, il y a lieu de se reporter à notre mémoire précédent.

Transposition des acides disulfoniques.

Nous commencerons par l'étude de la transposition des acides naphthalènedisulfoniques 2.6 et 2.7 dont les deux groupes sulfoniques se trouvent en position β . Elle a été effectuée à l'aide des dosages « par sulfonation et nitration » qui donnent la proportion de l'ensemble des isomères 1.5 et 2.6, qui dans les cas étudiés devrait se réduire à celle du dernier tout seul (*). Le reste est constitué par du 2.7 mélangé éventuellement avec du 1.6.

Nous nous sommes placés dans des conditions de température et de concentration sulfurique qui permettent de suivre facilement la réaction et dans lesquelles, d'après nos essais antérieurs, la formation d'acides monosulfoniques ou trisulfoniques est nulle ou très faible. Les résultats des essais sont indiqués dans le tableau I.

TABLEAU I.

Action en tube scellé de 2 cm³ d'acide sulfurique du titre indiqué sur 0,505 g environ de naphthalène-disulfonate de sodium, à la température de 170°.

Titre des disulfonates (dosages chromiques) (10): isomère 2.6: 99,4 0/0; isomère 2.7: 99,8 0/0.

Titre de l'acide sulfurique en SO ₄ H ₂ 0/0	Durée de l'opération H. m.	0/0 de 2.6 trouvé	
		Essais sur l'acide 2.7	Essais sur l'acide 2.6
75,8	36	2,1	99
	3 30	26,8	64,3
	6 45		57
	7 15	36,1	55,3
	24	46,2	
82,0	13 5	21,2	90,8
	3	37,9	82,4
	6 45	47	59,3
	24	47,1	52,9
87,6	1 35	30	81,4
	3	36	58,1
	6 45	42,7	52,3
	24	48,4	47,1
93,8	1 30	30,2	75,9
	3	35,7	67,3
	7 5	41,8	51,6
	24	46,8	49,1

NOTA. — 1° On a effectué trois séries comprenant chacune des essais commencés en même temps et chauffés dans le même bain. La première concerne les essais avec l'acide à 75,8 0/0 sauf celui de 24 heures, la deuxième ceux avec les acides à 82,0 0/0 et 87,6 0/0

(*) Nous verrons plus loin cependant que l'isomère nouveau X éventuellement présent serait dosé comme étant de l'acide 2.6 ou de l'acide 1.5.

sauf les essais de 24 heures et la troisième ceux avec l'acide à 93,8 0/0 et tous les essais de 24 heures;

2° Les dosages sont effectués selon les indications fournies antérieurement (8): on ajoute à la masse $(4 + n)$ cm³ d'oléum à 70 0/0 et on chauffe 5 heures à 180° puis après refroidissement on verse m cm³ d'eau et 5 cm³ de mélange sulfonitrique (contenant 19,6 g d'acide nitrique à 50 0/0, 160 g d'eau et le complément à 500 cm³ d'acide sulfurique à 98 0/0). Après 5 heures, il doit rester un excès d'acide nitrique (vérification à l'aide du réactif décrit antérieurement (12). On le dose au moyen du nitromètre de Lunge; les récipients sont lavés avec de l'acide à 85 0/0 de façon à obtenir 18 cm³ de liquide dans le nitromètre. Pour les quatre acides employés et dans l'ordre des concentrations croissantes, les valeurs de n sont de 2,9; 2,3; 1,7; 1,1 cm³ et celles de m de 1,1; 0,9; 0,7; 0,5 cm³. En même temps que chacune des trois séries, on effectue deux essais témoins avec les disulfonates initiaux dissous dans l'acide sulfurique utilisé dans la série. Ceux correspondant à la première série donnent une fixation d'acide nitrique de 7,0 molécules pour 100 molécules d'acide 2.6 et 85,7 0/0 d'acide 2.7; ceux de la deuxième série respectivement de 6,2 et 88 0/0 et ceux de la troisième de 7,1 et 85,9 0/0;

3° La dissolution du 2.7 disulfonate est presque instantanée, celle du 2.6 au contraire demande en général quelques minutes. Les tubes sont agités fréquemment jusqu'à dissolution totale. Au débouchage, les tubes chauffés le plus longtemps dégagent une odeur d'anhydride sulfureux, mais il n'y a de pression dans aucun d'entre eux.

La lecture du tableau précédent montre qu'il se produit une transformation progressive des deux acides l'un dans l'autre qui tend vers un état d'équilibre comportant près de 50 0/0 d'isomère 2.6. Le reste est constitué principalement et probablement presque uniquement par de l'acide 2.7 avec, peut-être, un peu d'acide 1.6.

Ce résultat est valable même lorsqu'on opère avec l'acide de titre 75,8 0/0 qui produit une légère désulfonation (*). Celle-ci en effet ne change guère les résultats car elle forme trop peu d'acide β monosulfonique pour abaisser sensiblement la proportion apparente d'acide 2.6 donnée par le dosage (**).

Il est probable que l'équilibre précédent resterait le même si, au lieu des acides disulfoniques précédents, on utilisait comme produit de départ un de leurs isomères sulfonés en 1.5 ou en 1.6, un acide monosulfonique ou même du naphthalène. En effet, à des températures bien inférieures à 170°, tous ces produits se transforment rapidement en acides disulfoniques 2.6 ou 2.7. Il y a lieu cependant de remarquer qu'en sulfonant du naphthalène dans des conditions voisines de celles que nous avons étudiées quant à la température et au titre final de l'acide sulfurique qui était de 92 0/0 de SO₃H₂, Fierz et Hasler (13) n'ont jamais obtenu plus de 27 0/0 d'acide 2.6, la quantité d'acide 2.7 étant évaluée à 65 0/0, le reste étant supposé de l'acide 1.6.

On a vu que les vitesses de désulfonation des acides 2.6 et 2.7, en acide β monosulfonique, sont approximativement égales (14). Il en résulte qu'à l'équilibre où cette réaction porte sur des quantités égales des deux produits (***) elle en fait disparaître des quantités égales pendant un temps donné. La sulfonation élémentaire de l'acide β , qui compense alors le phénomène précédent, en fait donc apparaître des quantités égales. Cette conclusion est naturellement valable, aussi en dehors de l'équilibre, à un stade quelconque de la sulfonation. A son début, où la réaction inverse ne peut se produire, il se forme donc à peu près autant d'acide 2.6 que d'acide 2.7.

On peut même prévoir, d'après ce qui précède, que les quantités des deux produits seront égales pendant tout le cours d'une réaction effectuée sur un mélange qui n'en renfermait primitivement pas; cela résulte de l'égalité de leurs vitesses de formation et de destruction.

Les résultats précédents, qui ne sont peut-être qu'approchés, nous serviront dans la suite de ce travail, à défaut de données expérimentales plus directes.

Il résulterait des travaux connus que la transposition de l'acide naphthalène-disulfonique 1.6 donne uniquement ses isomères 2.6 et 2.7. Si l'on admet qu'il en est bien ainsi, on peut déterminer les quantités de ces trois produits à l'aide des deux dosages que nous avons décrits: celui « par sulfonation et nitration » et celui « par nitration à chaud ». Le premier fournit en effet la quantité d'acide 2.6 et le second une relation entre les quantités des trois produits. Nous avons inscrit dans le tableau suivant les résultats de ces dosages et les quantités d'isomères ainsi calculées concernant des transpositions avec des acides à 82,0, 87,6 et 93,8 0/0.

(*) Bull. Soc. Chim., mémoire précédeni; tableau V f: comparer la désulfonation faite avec l'acide de titre 76,1 0/0 très voisin.

(**) On sait que l'acide β agit dans le dosage comme un mélange de 22 0/0 d'acide 2.6 et de 78 0/0 d'acide 2.7. Bull. Soc. Chim.

(***) Le mode de dosage utilisé ne permet pas de distinguer l'acide 1.6 de l'acide 2.7 et le nouvel isomère X, dont nous parlerons plus loin, de l'acide 2.6. L'égalité approximative des quantités des acides 2.6 et 2.7 qu'il montre à l'équilibre est valable même si les autres acides disulfoniques se trouvent alors dans le mélange car nous verrons plus loin que leur proportion est alors certainement faible.

TABLEAU II.

Action de l'acide sulfurique sur le naphthalène-disulfonate de sodium 1.6 pur. Les résultats sont calculés en supposant que les acides disulfoniques 1.6, 2.6 et 2.7 sont seuls présents.

Titre de l'acide sulfur. en SO_3H_2 0/0	Température	Durée	Résultats des dosages					Pour 100 mol. totales d'acides sulfoniques :		
			nombre de mol. d'ac. monosulfon. pour 100 mol. d'ac. sulfoniques	dosage par nitra- tion à chaud :	group. NO_2 fixés par 100 mol. d'ac. disulfoniques	dosage par sulfona- tion et nitration :	somme des mol. de l'ac. 2.6 et des autres isom. tétra- sulfonables pour 100 mol. d'ac. disulfoniques	nombre de mol. de		
								1.6	2.6	2.7
82,0	130°	H. 1	11,3							
		m. 3	6,6		122	36,9		55,9	36,9	7,2
		8	3,1		194	37,2		42,6	37,2	20,2
		24	1,4		147,5	32,5		80,9	32,5	36,6
87,6	130°	1			113	25,7		72,2	25,7	2,1
		2 6			119	31,1		62,6	31,1	6,3
		3 30			127	35,1		51,4	35,2	13,4
		24 30			137,5	36,1		39,4	36,1	24,5
93,8	100°	9 15			115	27,8		68,5	27,8	3,7
		24			117	30,4		65,2	30,4	4,4

NOTA. — 1° Le naphthalène disulfonate 1.6 initial est un produit pur préparé à partir du sulfochlorure comme il a été dit antérieurement (15);

2° Les essais destinés au dosage dit « par nitration à chaud » sont effectués sur 0,32 g de disulfonate et 1,3 cm³ de l'acide sulfurique étudié. Pour doser, on ajoute p cm³ d'oléum à 35 0/0 de SO_3 et 10 cm³ de mélange oléum nitrique, contenant 19,6 g d'acide nitrique à 50 0/0, 600 g d'oléum à 35 0/0, et la quantité suffisante d'acide sulfurique à 93 0/0 pour compléter à 1.000 cm³. On chauffe 3 heures à 60°, refroidit et dose dans le nitromètre en lavant avec 1,5 cm³ d'acide sulfurique à 85 0/0 et 5,4 + q cm³ d'eau. Les valeurs de p et q sont respectivement de 1,0 et 0,3; 0,7 et 0,2; 0 et 0 pour les essais effectués avec les acides à 82,0, 87,6 et 93,8 0/0;

3° Les essais destinés aux dosages par « sulfonation et nitration » sont effectués exactement comme ceux du tableau I; les essais témoins ont été exécutés avec les disulfonates 1.6 et 2.6 purs;

4° Les résultats des dosages concernant les essais de durées 3 heures et 8 heures effectués avec le premier acide ont été très légèrement corrigés pour tenir compte de l'influence de l'acide β -monosulfonique existant. Celui-ci absorbe 1,77 NO_2 dans le dosage « par nitration à chaud », et agit dans le dosage « par sulfonation et nitration » comme un mélange contenant 22 0/0 d'acide 2.6 (8).

Ces résultats montreraient qu'il se forme très rapidement une grande quantité d'acide 2.6 qui n'augmente plus après quelques heures de réaction. Comme il reste alors environ la moitié de la matière première et que les conditions ont peu changé depuis le début de l'opération, il est difficile d'admettre que la formation de l'acide 2.6 se soit arrêtée; tout au plus peut-on supposer qu'elle est compensée par une transformation équivalente de ce produit en acide 2.7 dont la quantité croît. Cette hypothèse est certainement inexacte car elle exigerait une vitesse de transposition qui, d'après ce qui a été indiqué plus haut, n'est obtenue qu'aux environs de 170°, c'est-à-dire à une température dépassant de 40° ou de 70° celles des essais du tableau II.

Les résultats précédents contrediraient également la conclusion indiquée plus haut que les acides 2.6 et 2.7 se forment en quantités sensiblement égales.

Dans ces conditions, il fallait supposer que ces résultats, qui auraient été exacts s'il n'avait existé que 3 acides disulfoniques, ne l'étaient plus du fait de la présence d'un quatrième isomère. On peut se rendre compte de la manière dont celui-ci se comporte dans les deux méthodes de dosage en examinant les résultats contenus dans les 5° et 6° colonnes du tableau II concernant la transposition de l'acide 1.6 disulfonique faite avec les acides à 82 et 87,6 0/0 de SO_3H_2 , ou mieux en étudiant les courbes construites en portant ces résultats en ordonnées et les durées en abscisses (fig. 1). On constate que les courbes 1 et 2, qui représentent les dosages « par sulfonation et nitration » ont des pentes très fortes dès l'origine : la transposition est donc très rapide et conduit, en particulier, à la formation d'une forte quantité d'un dérivé tétrasulfonable qui se comporte dans le dosage à peu près comme l'acide 2.6. Au contraire, les courbes concernant les dosages « par nitration à chaud » montrent un accroissement beaucoup plus lent des ordonnées qui est encore faible lorsque la réaction a déjà produit une proportion assez important

du produit précédent; on en déduit que celui-ci agit alors de façon analogue à l'acide 1.6 initial en fixant une quantité d'acide nitrique voisine de la quantité équimoléculaire.

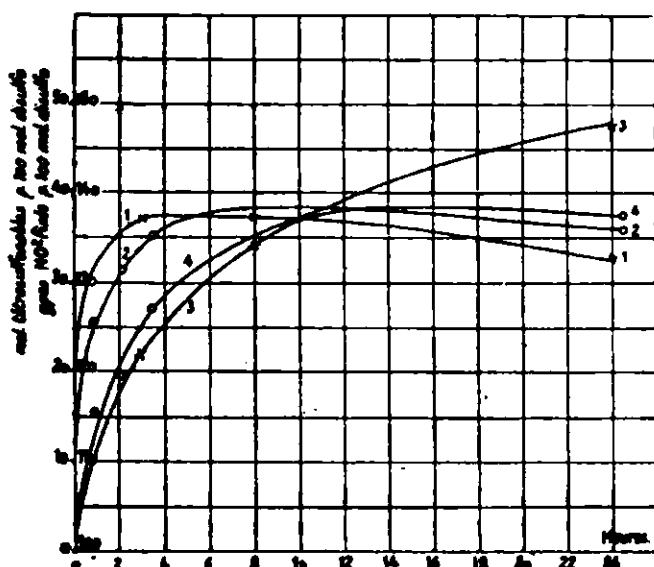


Fig. 1.

Transposition de l'acide naphthalène-disulfonique 1.6.

Courbe 1 : essais en présence d'acide à 82 0/0 : tétrasulfonable 0/0 donné par le dosage par sulfonation et nitration. — Courbe 2 : de même pour les essais en présence d'acide à 87,6 0/0. — Courbe 3 : essais en présence d'acide à 82 0/0 : groupes NO_2 fixés dans le dosage par nitration à chaud. — Courbe 4 : de même pour les essais en présence d'acide à 87,6 0/0.

Pour calculer les résultats, nous supposons que son action est identique à celle de l'acide 2.6 dans les premiers dosages et à celle de l'acide 1.6 dans les seconds; sa quantité relative n'étant jamais très grande dans les mélanges que nous étudions, l'erreur résultant de l'adoption de l'hypothèse précédente, si elle n'est qu'approximative, ne peut pas entraîner de fortes répercussions dans les résultats.

Nos deux méthodes de dosage sont en théorie insuffisantes, à elles seules, pour permettre la détermination de la composition des mélanges obtenus dans la transposition de l'acide 1.6 qui contiennent quatre produits. Elles sont cependant susceptibles de conduire à ce but si l'on tient compte de l'égalité des quantités d'acide 2.6 et 2.7 que nous avons indiquée plus haut. L'erreur que l'on commet en supposant exacte cette relation, qui n'est peut-être qu'approximative, ne peut guère fausser les résultats des essais de courtes durées qui ne contiennent qu'une faible proportion des acides disulfoniques précédents et elle n'altère pas suffisamment les autres pour masquer les grandes lignes du phénomène.

A l'aide des données précédentes nous avons calculé les quantités d'isomères formés dans la transposition de l'acide 1.6, les résultats sont donnés dans le tableau III (*).

(*) Dans le dosage « par nitration à chaud », les acides 2.7, 2.6 et 1.6 fixent par molécule respectivement 1,94, 1,38 et 1,02 molécules d'acide nitrique et l'acide X la même quantité que le dernier de ces produits. Il en résulte que la formule suivante représente la fixation A de 100 molécules du mélange des isomères :

$$A = 1,94 (2.7) + 1,38 (2.6) + 1,02 [(X) + (1.6)]$$

les chiffres entre parenthèses représentant les quantités moléculaires des acides disulfoniques qu'ils symbolisent.

Comme on a aussi :

$$100 = (2.7) + (2.6) + (X) + (1.6)$$

et :

$$(2.6) = (2.7)$$

on déduit :

$$(2.6) = (2.7) = 100 \frac{A - 1,02}{1,28}$$

Si l'on appelle B la somme des molécules de (1.6) et de (2.7) donnée par le dosage « par sulfonation et nitration », on a :

$$(1.6) = B - (2.7) \text{ et } X = 100 - [B + (2.7)]$$

Si l'y avait de l'acide 1.5 dans le mélange, il serait évalué comme l'isomère X. Lorsque sa quantité est plus grande que celle du 1.6 il y a lieu de tenir compte que son absorption de 1,04 molécule de NO_2H dans le dosage « par nitration à chaud » est très légèrement supérieure à celle du 1.6; il en résulte une modification légère de la formule donnant la proportion de 2.6 ou de 2.7, qui devient

(2.6) = (2.7) = $100 \frac{A - 1,04}{1,24}$ Nous utiliserons cette formule plus loin.

TABLEAU III.

Résultats des dosages du tableau II calculés en supposant la présence d'un 4° acide disulfonique X.

Titre de l'acide sulfurique en SO ₃ H, 0/0.	Température	Durée H. m.	Pour 100 molécules totales d'acides disulfoniques molécules des isomères		
			1.6	X	2.6 — 2.7
82,0	130°	3	47,5	21,3	15,6
		8	37,1	11,5	25,7
		24	32,0	3,0	35,5
87,6	130°	1	65,6	17	8,7
		2 6	55,6	17,8	13,8
		3 30	45,4	15,6	19,5
		24 30	36,2	8,4	27,7
93,8	100°	9 15	58,5	21,5	10,0
		24	53,3	22,9	11,9

On voit que la quantité de l'isomère X qui, nous l'avons déjà constaté, devient rapidement importante, diminue ensuite lentement en même temps que celle de l'isomère 1.6 initial alors que celles des isomères 2.6 et 2.7 augmentent progressivement. Nous donnerons dans les conclusions l'interprétation du phénomène.

La croissance de la quantité de l'isomère X est déjà terminée dans les expériences les plus courtes. Pour se faire une idée de la vitesse initiale de la réaction il faut donc opérer à des températures nettement inférieures ou pendant des durées plus petites. C'est pourquoi nous avons effectué quelques essais à 100°, avec différents acides, en exécutant uniquement les dosages « par sulfonation et nitration » qui donnent les quantités des isomères tétrasulfonables formés.

TABLEAU IV.

Action à 100° de 2,2 cm³ de l'acide sulfurique étudié sur 0,5000 environ de naphthalène-disulfonate 1.6 de sodium pur.

Durée H. m.	0/0 d'isomères tétrasulfonables formés par l'action d'acides de titres (en SO ₃ H, 0/0)		
	87,6	98,4	100,5 (*)
0	—	0,0	—
1 12	3,2	1,5	0,9
2 30	3,9	6,9	3,5
7	13,2	17,4	7,1

On constate que du premier au second acide, la vitesse de transposition augmente avec la concentration, comme celle de la plupart des réactions effectuées en milieu sulfurique; du second au troisième, elle diminue, au contraire; cette baisse continue lorsqu'on élève encore le titre de l'acide sulfurique, comme nous l'avons constaté en opérant avec un acide à 101,3 0/0, qui, après 7 heures, ne fournit que 3 à 4 0/0 de transposition. Pour les acides contenant du SO₃ libre, cette diminution de vitesse peut s'expliquer par la formation d'une quantité importante d'acides trisulfoniques, dont la vitesse de transposition est inférieure à celle de l'acide disulfonique 1.6. Nous étudierons ultérieurement ces phénomènes plus à fond. Il y a lieu de remarquer que la présence d'acides trisulfoniques ne fausse pas les résultats du dosage, si l'on compte ceux qui sont tétrasulfonables avec les acides disulfoniques ayant la même propriété, dont ils dérivent, d'ailleurs, par sulfonation sans transposition.

En se basant sur ses propriétés, on peut se faire une idée de la nature de l'acide disulfonique inconnu dont nous avons constaté l'existence. Le fait qu'il se tétrasulfone dans le dosage « par sulfonation et nitration » prouve que ses groupes occupent deux des positions 1, 3, 5 ou 7 qui sont celles de l'unique acide tétrasulfonique produit par la sulfonation du naphthalène. Trois acides disulfoniques, en dehors de l'isomère 2.6 (ou 3.7) répondent à cette définition; ce sont les isomères 1.5, 1.3 et 1.7. Si l'on admet que le produit inconnu résulte de la resulfonation de l'acide 3

(*) Les titres sulfuriques plus élevés que 100 0/0 indiquent la présence de SO₃ libre; ils expriment la quantité d'acide sulfurique après dilution dans l'eau.

naphthalène-sulfonique produit par hydrolyse de la matière première, il faut éliminer l'hypothèse de son identité avec l'isomère 1.5 qui ne peut se former de cette façon; nous avons d'ailleurs recherché en vain cet acide disulfonique par un procédé colorimétrique (*) dans un essai de transposition de l'acide 1.6 effectué à 100° pendant 20 heures en présence d'un acide sulfurique à 93 0/0. Il faut aussi probablement rejeter l'hypothèse de son identité avec l'acide 1.3 car son groupe en position 1 aurait été introduit sur le cycle où se trouve déjà le groupe de l'acide β sulfonique. Le nouvel isomère, formé dans la transposition de l'acide 1.6, a donc probablement ses groupes en positions 1 et 7. Le fait que dans le dosage « par nitration à chaud », il se comporte très différemment des acides 2.6 et 2.7 mais de façon très analogue à ses isomères 1.5 et 1.6 qui possèdent comme lui un de leurs groupes en position 1 de l'un des cycles et l'autre dans le 2° cycle appuie cette présomption.

Nous avons tiré la conclusion précédente, en 1926, des expériences que nous exécutions alors et dont nous donnons seulement maintenant le compte rendu; nous avons effectué quelques essais pour caractériser le nouveau produit, dans une sulfonation de l'acide β -naphthalène-sulfonique en cherchant à séparer le dichloronaphthalène qui lui correspond du mélange d'isomères obtenu en traitant le produit brut de la réaction par le perchlorure de phosphore, mais nous n'avons pas obtenu de résultats nets. Depuis, Uflmzew et Kriwoschlükowa (16) ont été plus heureux et ont pu isoler son disulfochlorure d'un mélange provenant d'une réaction semblable.

Nous avons étudié ensuite la transposition de l'acide naphthalène-disulfonique-1.5, par une méthode identique à celle utilisée avec l'acide 1.6, en nous limitant à l'action de l'acide sulfurique à 93,8 0/0 (**). Les résultats des dosages sont donnés dans le tableau V.

TABLEAU V.

Action à 100° de l'acide sulfurique à 93,8 0/0 sur le naphthalène-disulfonate-1.5 de sodium par.

Durée en heures	Dosage « par nitration à chaud » Groupes NO ₂ fixés pour 100 molécules initiales	Dosages « par sulfonation et nitration » Somme des molécules d'acides 1.6 et 2.7 pour 100 molécules d'acides disulfoniques
0	104	0
8	104,5	8,5
80	106	50

NOTA.— On opère comme dans les essais analogues effectués sur l'acide 1.6 (tableau II); cependant, pour les essais destinés au dosage « par sulfonation et nitration », on emploie 2,2 cm³ d'acide à 93,8 0/0, la sulfonation finale étant faite avec 4 cm³ d'oléum à 35 0/0 de SO₂. On effectue un dosage témoin avec le disulfonate 1.5.

L'augmentation très faible des résultats du dosage « par nitration à chaud » prouve qu'il ne se forme que très peu d'acides 2.6 ou 2.7. On comprend aisément qu'il en soit ainsi car l'hydrolyse de l'acide 1.5 initial ne fournit que de l'acide « monosulfonique qui ne donne pas ces produits par resulfonation.

On peut évaluer approximativement les différents isomères formés en opérant comme dans l'étude de la transposition de l'acide 1.6; remarquons que dans les cas présents, l'égalité supposée des quantités d'acides 2.6 et 2.7 pourrait n'être que très approximative sans que les résultats soient changés sensiblement étant donné les très faibles quantités de ces deux produits. On trouve ainsi :

(*) Deux essais effectués avec 0,1 g de disulfonate et 0,4 cm³ d'acide sulfurique ont été chauffés à 100°, l'un pendant 10 heures et l'autre pendant 20 heures. Après refroidissement, on leur ajoute 4 cm³ d'acide sulfurique à 85 0/0 et une quantité juste suffisante d'un mélange sulfonitrique, préparé avec 4 g d'acide nitrique à 50 0/0 et le complément à 100 cm³ d'acide sulfurique à 85 0/0, pour obtenir un léger excès de NO₂H que l'on constate avec le réactif à la phénylaminodinaftoxazine (*Bull. Soc. Chim.*, 1939, 6, 279). On ajoute une nouvelle quantité du même mélange sulfonitrique égale à 50 0/0 de celle déjà introduite, et après 15 minutes, 4 fois le volume du mélange d'acide sulfurique à 93 0/0. Il ne se forme pas de coloration alors qu'il s'en forme une très nette dans un essai fait de la même façon, mais sans le chauffer, portant sur un mélange de 15 0/0 d'acide 1.5 et de 85 0/0 d'acide 1.6.

(**) On a cependant vérifié qu'à 40° en présence des acides contenant 97,5 ou 100 0/0 de SO₂ il ne se produit aucune transposition de l'acide 1.5. Les essais ayant duré 4, 8 et 16 heures n'indiquent, en effet, aucun changement dans les résultats des dosages « par nitration à chaud » et « par sulfonation et nitration », par rapport à un essai non chauffé. On vérifie aussi qu'aucune trisulfonation ne se produit.

TABLEAU VI.

Proportion d'isomères dans la transposition de l'acide 1.6 dans les conditions du tableau V.

Durée en heures	Pour 100 molécules d'acides disulfoniques nombre de molécules d'acides		
	1.6	2.6 = 2.7	1.5 et éventuellement X (1.7)
3	8,1	0,4	91,1
40	48,4	1,6	48,4

NOTA. — Le calcul a été effectué en utilisant les formules :

$$(2.6) = (2.7) = 100 \frac{A - 1,04}{1,24} \quad (1.6) = B - (2.7)$$

$$(1.5) + (X) = 100 - [B + (2.7)]$$

indiquées dans la note de la page 000.

Il se produit une transformation progressive de l'acide 1.5 en acide 1.6; les petites quantités d'acides 2.6 et 2.7 résultent certainement de la transposition de ce dernier produit. Nous donnerons en conclusion l'interprétation du phénomène.

Fierz et Hasler (1) ont déjà étudié la transformation de l'acide 1.5 dans des conditions de température et de titre d'acide sulfurique presque identiques aux précédentes mais qui en diffèrent cependant par l'emploi d'une quantité relativement plus faible de ce réactif. Ils ont trouvé, contrairement à nous, que la quantité de la matière première ne diminue plus lorsqu'il y en a environ 30 0/0 de transformé.

Sulfonation des acides monosulfoniques.

Les différentes observations précédentes nous donnent les éléments nécessaires à l'étude de sulfonation des acides monosulfoniques; elles nous montrent en particulier qu'en plus des quatre acides disulfoniques classiques, il peut s'en former un cinquième que l'on peut évaluer comme ses isomères par les deux méthodes de dosages utilisées jusqu'à présent. Il est particulièrement intéressant d'étudier des sulfonations se rapprochant le plus possible des sulfonations élémentaires, dans lesquelles aucune transposition des produits formés ne se produit.

Le tableau VII donne les résultats d'essais ainsi effectués sur le β naphthalène-sulfonate de sodium traité par des acides sulfuriques de différents titres.

TABLEAU VII.

Sulfonation du β -naphthalène sulfonate de sodium par des acides sulfuriques de différents titres.

Titre de l'acide sulfurique en SO_3H_2 0/0	Température	Durée	Pour 100 mol. d'acides sulfoniques				
			nombre de groupes NO_2 fixés (dosage par nitration à chaud)	somme des mol. 1.6 + 2.7 (dosage par sulfonation et nitration)	Molécules d'acides formées		
					1.6	X (1.7 ?)	2.6-2.7
100,5	20°	15 m.	111,2	76	68,8	16,8	7,2
99,6	24°	20 h.	108,7	78,5	78,3	16,8	5,2
98,8	100°	1 h.	112,8	75,5	67,0	16	8,6

NOTA. — 1° On effectue les dosages par « sulfonation et nitration » sur des opérations entières utilisant 0,35 g environ de β -naphthalène-sulfonate de sodium et 2,2 cm³ de l'acide sulfurique étudié, en opérant comme il est indiqué pour les dosages analogues dans le tableau I et en faisant $n = m = 0$ pour les deux premiers acides $n = 1,1$ et $m = 0,5$ pour le troisième. Des essais témoins effectués simultanément avec les mêmes quantités des mêmes acides sulfuriques et des quantités d'acides disulfoniques correspondant moléculairement à 0,85 g d'acide 8 donnent les fixations suivantes en molécule d'acide nitrique pour 100 molécules : avec l'acide 4 100,5 0 0 respectivement 8,5, 12, 89,5 et 89,8 pour les acides disulfoniques 2.6, 1.5, 1.6 et 2.7 et avec l'acide 4 99,8 0/0 respectivement 8,6 et 88,9 pour les acides 2.6 et 2.7. Les premiers témoins ont été utilisés pour l'étalonnage des dosages concernant les essais avec les acides 4 100,5 0/0 et 99,5 0/0 et les seconds pour ceux

concernant l'acide à 93,8 0/0. Les calculs ont été effectués en se servant comme témoin tétrasulfonable de l'acide 2.6. Si l'on avait employé l'acide 1.5 les résultats auraient peu changé, au maximum de 0,5 à 1 0/0.

2° Les dosages « par nitration à chaud », sont effectués sur des essais utilisant 0,225 g environ d'acide monosulfonique et 1,4 cm³ de l'acide étudié. La méthode est indiquée en nota dans le tableau II; les quantités p et q étant égales à 0.

On voit que les quantités relatives d'isomères formés dépendent peu de la concentration de l'acide de sulfonation. Rappelons que nous avons tiré une conclusion semblable de nos expériences concernant la monosulfonation du naphthalène (17). En arrondissant les nombres on peut admettre que la sulfonation élémentaire de l'acide β monosulfonique fournit environ 70 0/0 d'acide 1.6, 16 0/0 d'acide X (1.7) et 7 0/0 de chacun des acides 2.6 et 2.7. La quantité un peu plus faible d'acide 1.6 donnée par l'acide à 93,8 0/0 résulte probablement d'une petite transposition de ce produit qui, nous l'avons vu, peut se produire dans les conditions étudiée (voir tableau III).

Dans leur mémoire, que nous avons déjà signalé (18), Ufmzew et Kriwoschlûwa indiquent qu'il se forme 80 0/0 d'acide 1.6 et 20 0/0 d'acide 1.7; ils supposent implicitement l'absence d'autres isomères. D'après le mode de dosage qu'ils ont utilisé, le premier nombre représente en réalité la somme des acides 1.6 et 2.7, il devrait donc être identique à ceux donnés par notre dosage « par sulfonation et nitration », qui, effectivement, n'en diffèrent pas beaucoup.

Les résultats des essais de sulfonation de l'acide α -naphthalène-sulfonique sont inscrits dans les deux tableaux VIII et IX dont le premier ne concerne que les dosages « par nitration à chaud ».

TABLEAU VIII.

Sulfonation de 0,22 g environ d' α -naphthalène-sulfonate de sodium à 99 0/0 (dosé par oxydation chromique) par 1,4 cm³ de l'acide sulfurique étudié.

Titre de l'acide sulfurique en SO ₃ H, 0/0	Température	Durée	Groupes NO ₂ fixés
			pour 100 molécules (dosage « par nitration à chaud »)
100,5	20°	15 m.	102
99,5	20°	68 h.	103
99,5	60°	80 m.	104

La fixation d'acide nitrique est voisine de celle de l'acide 1.5 pur : il ne se forme donc pas d'isomères 2.6 ou 2.7 qui fixent beaucoup plus d'acide nitrique. Cette conclusion semble d'ailleurs évidente *a priori* car la sulfonation sans transposition de l'acide α ne peut donner que des acides disulfoniques ayant au moins un groupe en position 1.

La proportion de l'isomère 1.6 formé est donnée par les dosages « par sulfonation et nitration » effectués sur d'autres essais de sulfonation indiqués dans le tableau IX.

TABLEAU IX.

Sulfonation de 0,35 g d' α -naphthalène-sulfonate de sodium à 99 0/0 par 2,2 cm³ de l'acide sulfurique étudié.

Titre de l'acide sulfurique en SO ₃ H, 0/0	Température	Durée	Nombre de molécules d'acide 1.6 pour 100 molécules d'acides disulfonique
100,5	20°	15 m.	24,8 — 23,6
99,5	20°	20 h.	21,5
98,8	100°	1 h.	31,2

NOTA. — On a opéré comme dans les essais du Tableau VII effectués sur l'isomère β .

Les sulfonations par les deux premiers acides fournissent 22 à 24 0/0 d'acide 1.6 soit une moyenne de 23 0/0, le reste, 77 0/0, étant constitué par de l'acide 1.5 et éventuellement par de l'acide 1.7. Celle effectuée avec le troisième acide sulfurique donne un peu plus d'acide 1.6 mais l'excédent a pu se former par la transposition de l'acide 1.5 qui, d'après le tableau VI, se produit dans les conditions étudiées (*).

(*) On a vu, au contraire, dans la note page 000 qu'aucune transposition de l'acide 1.5 ne se produit avec les acides à 100 0/0 et 97,5 0/0 à 40°; il ne s'en produit donc pas non plus à 20° avec les deux premiers acides du tableau IX.

Les résultats précédents et ceux obtenus antérieurement permettent d'évaluer les quantités d'acides disulfoniques fournis par la sulfonation directe sans transposition du naphthalène. On sait que celle-ci fournit 88 0/0 d'acide α monosulfonique et 12 0/0 d'acide β (5). A partir du premier on forme $88 \times \frac{77}{100} = 68$ 0/0 d'acide 1.5 et $88 \times \frac{23}{100} = 20$ 0/0 d'acide 1.6. A partir du second on forme $12 \times \frac{70}{100} = 8$ 0/0 environ d'acide 1.6 soit au total 28 0/0. Le reste est constitué par environ 2 0/0 d'acide X (1.7) et 1 0/0 de chacun des acides 2.6 et 2.7.

Nous avons cherché à vérifier directement ces résultats en dosant un essai de sulfonation du naphthalène effectué en même temps que celui du tableau VII concernant le β naphthalène sulfonate et dans les mêmes conditions que lui.

TABLEAU X

Action à 24° pendant 20 heures de l'acide sulfurique à 99,5 0/0 de SO_3H_2 sur le naphthalène. Les résultats correspondent à 100 molécules de naphthalène.

Groupes NO_2 fixés dans le dosage « par nitration à chaud »	Molécules 1.6 + 2.7 déterminés par le dosage « par sulfonation et nitration »	Acides disulfoniques formés		
		1.5 (éventuellement 1.7)	1.6	2.6 + 2.7
103,4	33,6	66,4	33,6	0

NOTA. — Pour le dosage dit « par nitration à chaud », on utilise 0,1282 g de naphthalène et 1,4 cm³ d'acide sulfurique et pour celui « par sulfonation et nitration », 0,2051 g de naphthalène et 2,2 cm³ d'acide sulfurique. Les dosages sont effectués comme les correspondants sur les acides monosulfoniques.

Les résultats sont voisins de ceux trouvés par voie indirecte mais la méthode n'est pas assez sensible pour révéler la présence des faibles quantités d'acides 2.6 et 2.7, celle de l'acide 1.7 confondue avec celle de 1.5 ne pouvant pas non plus être décelée.

Fierz-David avait donné les chiffres peu différents de 70 et 25 0/0 pour les quantités d'acides 1.5 et 1.6 formés par la sulfonation de 128 g de naphthalène par un mélange de 300 g d'acide monohydraté et de 300 g d'oléum à 64 0/0 de SO_3 (19).

Conclusions.

Les études précédentes avaient pour objet principal de rechercher si l'on pouvait expliquer la transposition des acides disulfoniques du naphthalène de la même façon que celle des acides sulfoniques du naphthalène ou de la naphtyl-monoamine. Nous avons déjà dit un mot du mécanisme de ces réactions au début de ce mémoire. Il consiste essentiellement en ce que :

1° L'introduction d'un groupe sulfonique dans une molécule conduit *immédiatement* à la formation de *tous* les acides sulfoniques isomères que la sulfonation peut donner et que souvent on ne peut déceler qu'après un temps considérable et dans des conditions particulières de température ou de concentration sulfurique. Leur proportion relative dépend peu de ces derniers facteurs, tout au moins entre les limites relativement espacées où nous les avons fait varier;

2° En milieu sulfurique, et en particulier dans celui de formation, ils peuvent perdre le groupe sulfonique nouvellement introduit et d'autant plus rapidement qu'ils ont été formés en plus grande proportion (*). (**).

L'application de ces principes à des cas concrets peut présenter des aspects différents, en particulier, suivant que la désulfonation des acides isomères formés donne uniquement le produit de départ ou donne aussi une quantité importante d'un ou plusieurs de ses isomères.

Le premier de ces cas, le seul qui ait été envisagé jusqu'à présent, se présente dans la sulfonation de l'acide β naphthalènesulfonique. Il se forme alors, tout

(*) Il y a lieu de remarquer que s'il se formait une petite quantité d'un acide sulfonique très facilement hydrolysable, il aurait toutes chances de passer inaperçu, car du fait des phénomènes que nous décrivons, sa quantité ne ferait que diminuer avec le temps. Une telle formation est cependant très peu probable, car la deuxième proposition énoncée ci-dessus est vérifiée dans tous les cas connus.

(**) On peut exprimer d'une autre façon cette deuxième proposition en disant qu'il existe un parallélisme entre les vitesses d'introduction et d'élimination d'un groupe sulfonique pour une position variable de celui-ci dans la molécule. (Voir aussi la remarque à la fin de la conclusion du mémoire précédent.)

d'abord, les acides disulfoniques 1.6, X (1.7), 2.6 et 2.7 dans les proportions approximatives de 70, 16, 7 et 7 0/0. Ces produits se désulfonent ensuite en donnant presque uniquement l'acide β monosulfonique initial qui se sulfone à nouveau en reproduisant les différents acides disulfoniques dans la proportion précédente. La composition de la partie formée reste donc constante mais il n'en est pas de même de celle de la partie détruite. En effet, les isomères disparaissent en quantités proportionnelles à leur vitesse de désulfonation et à leur proportion dans le mélange réactionnel, laquelle est variable. Au début, cette proportion est celle donnée par la sulfonation élémentaire; les isomères les plus abondants formés dans celle-ci ayant les plus grandes vitesses de désulfonation seront encore plus abondants dans la partie détruite. Leur proportion diminuera donc peu à peu dans le mélange réactionnel, et par répercussion dans la partie détruite jusqu'à ce qu'elle devienne égale dans celle-ci à celle contenue dans la partie formée. Un équilibre aura lieu alors qui comportera bien moins d'acides 1.6 et 1.7 et bien plus d'acides 2.6 et 2.7 que le mélange provenant de la sulfonation élémentaire.

Si au lieu de l'acide β monosulfonique, on utilise un acide disulfonique autre que l'isomère 1.5 comme produit de départ, les mêmes phénomènes se produisent et conduisent au même état d'équilibre. Avec l'acide 1.6, la resulfonation de l'acide β , tout d'abord formé par hydrolyse, redonne le produit initial, de l'acide X (1.7) et des acides 2.6 et 2.7; la proportion des deux derniers acides disulfoniques augmente ensuite au détriment de celle des deux autres; il se produit donc rapidement un maximum ou tout au moins un palier dans la quantité de l'isomère X. Pour observer la transposition réciproque des acides 2.6 et 2.7 qui se désulfonent lentement, il y a lieu d'opérer à température élevée. L'égalité observée entre leurs quantités, coexistant à l'équilibre, résulte probablement de l'égalité pareillement constatée de leurs vitesses de désulfonation et de l'égalité de leurs vitesses de formation à partir de l'acide β monosulfonique.

Un exemple du deuxième cas est constitué par la sulfonation de l'acide α naphthalène sulfonique. Elle donne, en effet, un mélange de 77 0/0 d'acide 1.5 disulfonique et de 23 0/0 d'acide 1.6 qui se désulfonent en redonnant respectivement l'acide α initial et l'acide β (*). La resulfonation du premier de ces acides monosulfoniques donne à nouveau un mélange des acides disulfoniques précédents dans la proportion indiquée; mais celle du second donne surtout de l'acide 1.6 et pas du tout d'acide 1.5. Il se produit donc un enrichissement progressif en acide 1.6 qui conduirait à une transformation totale irréversible en ce produit si les réactions précédentes se produisaient seules. Le mécanisme de la réaction est donc très différent de celui du premier cas, on remarquera en particulier que la transformation très poussée de l'acide 1.5 en acide 1.6 se produit malgré la presque identité de leurs vitesses d'hydrolyse (20). En réalité, le phénomène est plus compliqué qu'il ne résulte de la description schématique précédente. Dans la désulfonation de l'acide 1.6, il se forme en effet très probablement, en plus de l'acide β , un peu d'acide α qui se resulfone partiellement en acide 1.5. La réaction de transposition de celui-ci en acide 1.6 serait donc réversible mais l'importance de la réaction inverse est relativement très faible. Rappelons en outre qu'en plus de l'acide 1.6, la sulfonation de l'acide β , formé intermédiairement, donne aussi les isomères X, 2.6 et 2.7 dont les proportions augmentent peu à peu. Après une durée assez longue, on est donc ramené au cas de la sulfonation poussée de l'acide β et doit obtenir finalement le même équilibre qu'en partant de ce produit.

Dans certaines conditions de concentration sulfurique, la désulfonation qui précède la resulfonation, dans le phénomène de transposition, peut être observée directement. On constate que la quantité désulfonnée augmente tout d'abord avec la durée de réaction, atteint un maximum, puis diminue ensuite par suite de la resulfonation en d'autres isomères moins hydrolysables. L'existence de ce phénomène a été signalée pour l'acide α naphthalène sulfonique (21) et peut être reconnue par l'examen des courbes de notre travail précédent (22) relatif à des désulfonations à 140° des acides naphthalène-disulfoniques 1.5 et 1.6 par de l'acide sulfurique à 70,1 0/0.

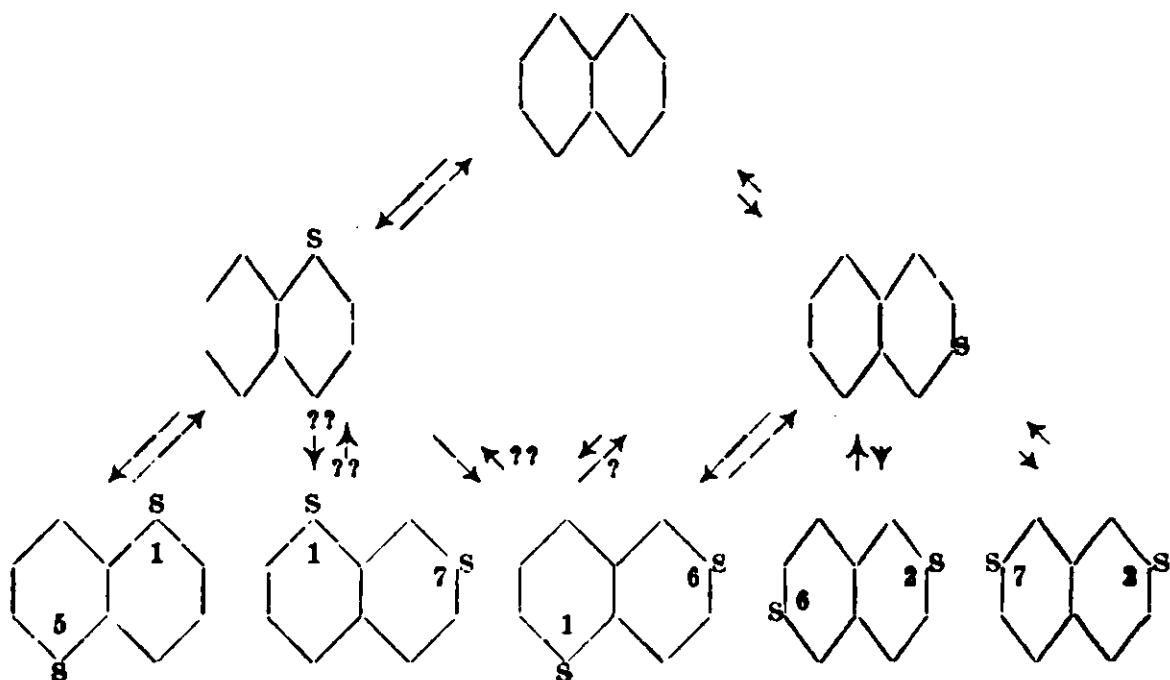
L'allure du phénomène changerait certainement si l'on faisait varier le titre de l'acide sulfurique. On peut présumer qu'avec un acide de titre plus élevé, la courbe présenterait la même forme mais s'élèverait plus rapidement; elle atteindrait cependant un niveau moins élevé car elle descendrait plus vite, les deux réactions de désulfonation et de sulfonation étant toutes deux accélérées mais la seconde plus que la première. Le maximum deviendrait donc plus aigu mais moins élevé et serait, par conséquent, moins facile à observer. Au contraire, avec un acide de titre plus faible, le maximum se produirait plus tard, s'étalerait deviendrait plus élevé, et tendrait à devenir le palier correspondant à la désulfonation totale.

(*) On a vu que l'acide 1.7 éventuellement présent serait compté comme de l'acide 1.5 mais se désulfonerait comme de l'acide 1.6.

Nous avons résumé l'ensemble des phénomènes concernant la mono et la disulfonation du naphthalène dans le schéma de la page suivante.

Les flèches dirigées vers le bas se rapportent à des sulfonations; lorsqu'elles partent d'un même symbole, elles sont d'autant plus grandes qu'elles correspondent à une formation plus grande d'un isomère, leur comparaison ne pouvant se faire lorsqu'elles sont issues de symboles différents.

Celles dirigées vers le haut se rapportent à des désulfonations; dans une même ligne horizontale (où elles partent de produits également sulfonés) elles sont d'autant plus grandes que les vitesses de ces réactions sont plus grandes, la comparaison ne pouvant se faire entre deux lignes différentes.



Les flèches de sens différents ne peuvent pas non plus être comparées entre elles. On pourra cependant tenir compte du fait que les vitesses des réactions correspondant aux flèches descendantes augmentent beaucoup plus rapidement avec la concentration acide que celles relatives aux flèches ascendantes.

La flèche marquée d'un ? correspond à une vitesse de réaction supposée et celles marquées de ?? à des réactions supposées.

Nous avons indiqué plus haut, et l'on peut voir sur le schéma qui précède, que la sulfonation poussée de l'acide α naphthalène sulfonique fournit transitoirement de l'acide β monosulfonique résultant de la désulfonation de l'acide 1.6 disulfonique (ou de l'acide 1.7), produit tout d'abord.

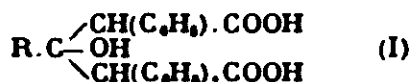
On est donc en présence d'une transformation, très probablement réversible de l'acide α en acide β par un mécanisme différent de celui que nous avons admis jusqu'à présent; il se forme en effet intermédiairement non pas du naphthalène mais ces acides disulfoniques. On peut démontrer que le nouveau mécanisme présente peu d'importance par rapport à l'ancien tant que l'acide sulfurique de sulfonation est assez dilué pour ne donner que peu d'acide disulfonique 1.6 à l'équilibre.

- (1) MENZ et EHRT, *Ber. dtseh. Chem. Ges.*, t. 9, p. 592. — (2) *Helv. Chim. Acta*, 1923, 9, 1130. — (3) AMELER, John SCANLAN, *Industrial and Eng. Chem.*, t. 19, p. 418; LYNN, John SCANLAN, *Industrial and Eng. Chem.*, t. 19, p. 1010, d'après *Chem. Zentralblatt*, 1927, 11, 1831 et 1010. Ces deux mémoires ont paru après la fin de nos essais. — (4) *Helv. Chim. Acta*, 1923, 6, 1143. — (5) *Bull. Soc. Chim.*, 5^e s., 1935, 9, 2093. — (6) *Bull. Soc. Chim.*, 5^e s., 1935, 2, 2105. — (7) *Liebigs Annalen*, 1893, 276, 197. — (8) *Bull. Soc. Chim.*, présent volume, étude de la sulfonation du naphthalène III. — (9) FIERZ-DAVID et HASLER, *Helv. Chim. Acta*, t. 6, p. 1134-1142. — (10) *Chimie et Industrie*, 1932, 27, 775. — (11) *Bull. Soc. Chim.*, 5^e s., 1939, 9, 279. — (12) *Helv. Chim. Acta*, 1923, 9, 1143 et 1134. — (13) *Bull. Soc. Chim.*, Mémoire précédent. — (14) *Bull. Soc. Chim.*, 5^e s., 1939, 9, 290. — (15) *J. für Prak. Chem.*, 1934 (2), 140, 179. — (16) *Bull. Soc. Chim.*, 1935, 2, 2103-2105. — (17) *Journal für prak. Chem.*, 2^e s., 1934, 140, 179. — (18) *Helv. Chim. Acta*, 1923, 9, 1134-1136. — (19) *Bull. Soc. Chim.*, mémoire précédent. — (20) H. LANTZ, *Bull. Soc. Chim.*, 5^e s., 1935, 9, 2099. — (21) *Bull. Soc. Chim.*, mémoire précédent.

(Laboratoire de recherches de la Société des Matières colorantes et Produits chimiques de Saint-Denis.)

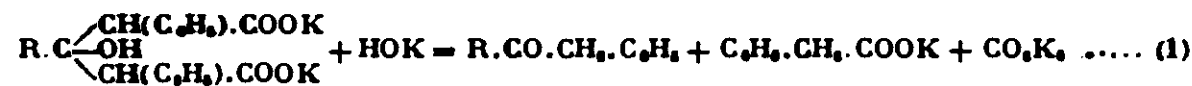
N° 41. — Influence des différents substituants sur la vitesse de dédoublement de certains acides β -hydroxyglutariques substitués; par A. SPASSOFF (2.242.).

On étudie l'influence du radical de substitution R - sur la vitesse de dédoublement des acides β -hydroxyglutarique substitués qui possèdent la structure



en mesurant la vitesse de réaction en milieu alcalin et aux températures comprises entre 35 et 85°. Des résultats obtenus on déduit l'énergie d'activation et la constante de la réaction. Malgré les différences considérables constatées entre les vitesses de dédoublement des acides étudiés, les dépendances trouvées par cette voie sont très compliquées.

Les acides β -alcoyl ou aryl α,α' -diphényl- β -hydroxyglutariques de structure générale (I) se comportent d'une façon très intéressante par rapport aux bases alcalines. Ces acides, comme l'ont démontré D. Ivanoff et N. Nicoloff (1) se dédoublent au cours du chauffage en solution aquo-alcaline, en alcoyle benzyle-cétone correspondante, phénacétate et carbonate alcalins suivant la réaction globale :



L'étude du comportement des divers acides β -hydroxyglutariques montre que, toutes choses égales d'ailleurs, ils se dédoublent avec des vitesses extrêmement différentes. Comme il n'y a aucune raison de supposer que le mécanisme de dédoublement ne soit général pour tous les acides du type ci-dessus, il faut en conclure que les différences remarquées dans ces vitesses de dédoublement doivent être en rapport avec la nature et la structure du substituant R .

De là résulte la possibilité de rechercher des relations d'interdépendance entre la vitesse de réaction et la nature du radical R -. De ce point de vue, il y a lieu d'envisager soit l'influence de ce radical sur la liaison des atomes de carbone α -, β - dans la molécule d'acide, soit l'influence stérique de R sur la vitesse du dédoublement.

D'autre part, pour arriver à définir les influences respectives de l'énergie d'activation et de la constante d'action sur la vitesse de dédoublement des différents acides, nous avons déterminé la constante de vitesse et étudié l'influence de la température en utilisant l'équation simplifiée d'Arrhénius :

$$R = ae^{-\frac{E}{RT}} \text{ par rapport à } \ln K = -\frac{E}{RT} \ln a$$

En raison du peu d'étendue de l'intervalle de température (25-120° ou même seulement 50°-120°) dans lequel on effectue les mesures, on aurait pu tout aussi bien comparer K , Q et α suivant la nature du substituant R .

La dissociation des acides (I) en solution alcaline se fait vraisemblablement au moins en deux phases. Dans la première phase l'acide se dédouble en acide phénylacétique d'une part et en un acide β -cétonique- α substitué, d'autre part, suivant l'équation :



L'acide β -cétonique est instable, même en solution alcaline, ce qui est dû probablement au radical phényl substitué en α : aussi se dédouble-t-il en une benzylecétone et carbonate de potassium selon le schéma :



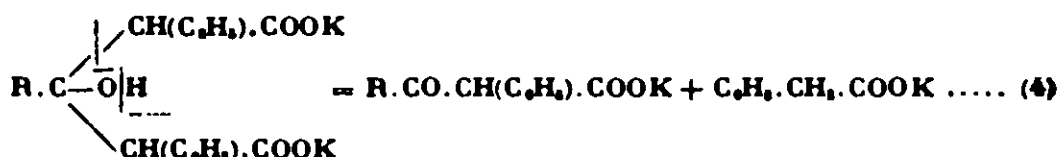
C'est la deuxième phase de la réaction.

Or, comme la réaction globale est monomoléculaire et que les vitesses de dédoublement des différents acides s'écartent considérablement entre elles, il résulte de là que la vitesse générale de la réaction doit être définie par la vitesse de la réaction (2). Le dédoublement de l'acide β -cétonique suivant (3) se produit probablement très vite, et il est impossible de déterminer sa vitesse par la méthode de mesure employée.

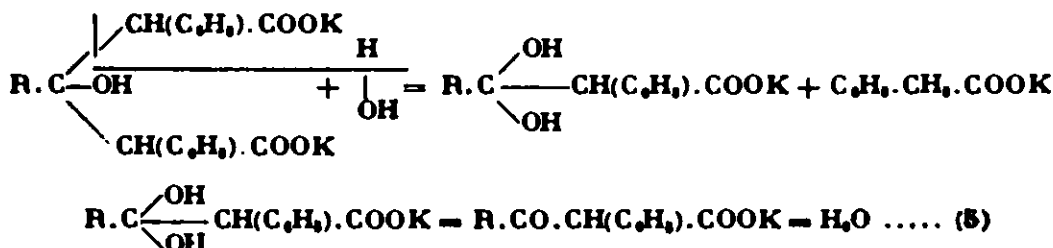
La nature des produits de dédoublement montre que le point sensible dans la molécule d'acide est la liaison entre les atomes de carbone en α -, β -.

Quant au mécanisme même, suivant lequel s'effectue la rupture de cette liaison

on ne peut que faire certaines hypothèses. On peut, par exemple, imaginer le schéma suivant :



ou bien faire intervenir, lors de la rupture de la liaison en α -s, une molécule d'eau selon les schémas suivants :



Quoi qu'il en soit du mécanisme de cette première phase on obtient pour la constante de vitesse des valeurs concordantes dans les limites des erreurs d'expérience, quand on part de la réaction monomoléculaire.

Pour la signification physique de la constante d'action, il est important de connaître exactement le mécanisme de la réaction. La vitesse de dédoublement des acides dépend aussi de la concentration de la solution en alcali. Le rôle des ions hydroxyles est probablement catalytique.

Les sels alcalins des acides sont stables et se dédoublent à un degré insignifiant seulement après un très long chauffage de la solution.

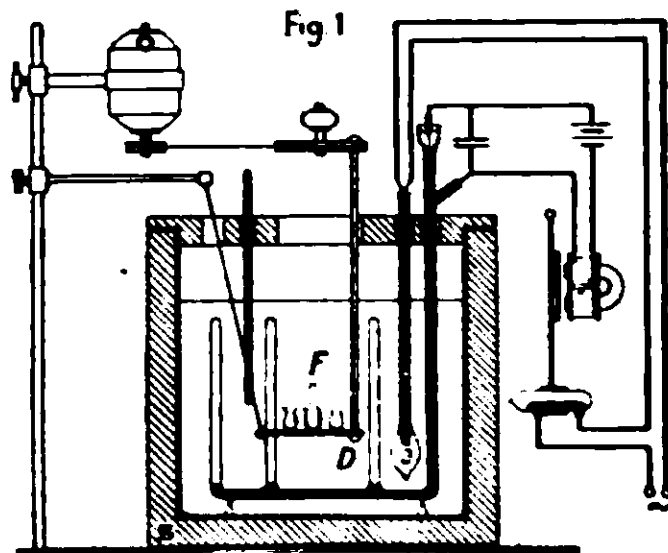
La mesure pratique de la vitesse de dédoublement des acides est possible si la concentration de la base alcaline est N - ou $2N$.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Les acides substitués β -oxyglutariques nécessaires pour les expériences, ont été obtenus par la méthode de D. Ivanoff et N. Nicoloff (2), à l'aide de phénylacétate de sodium chloromagnésien et du chlorure acide correspondant. On peut atteindre une certaine augmentation du faible rendement en acides obtenus 15-20 0/0 en sortant de plus petites quantités et à un temps de chauffage moindre 1/2 heure.

La purification du produit brut de la réaction, dans lequel, en plus de l'acide substitué β -hydroxyglutarique et d'une petite quantité de produits neutres, domine l'acide phénylacétique, se fait le plus commodément par un traitement préalable à plusieurs reprises, avec un mélange de benzène et d'éther de pétrole dans lequel l'acide β -hydroxyglutarique est difficilement soluble. Sa purification définitive se fait en le dissolvant dans de l'alcool méthylique acidifié de quelques gouttes d'acide acétique et en ajoutant à la solution de l'eau chauffée à 55°-60°, jusqu'à ce qu'il se fasse un trouble persistant, à cause de la décomposition des acides par chauffage, le contrôle de leur pureté et fait sur détermination du poids moléculaire (par la voie volumétrique). La pureté des acides employés dans les expériences, varie ainsi entre 98,5 et 99,8 0/0. Ils se dissolvent dans de la potasse sans trouble.

Le dédoublement alcalin des acides étudiés se fait dans le thermostat, représenté par la figure 1.



Il permet le maintien constant de la température de $\pm 0,01-0,05$ selon la température à laquelle on travaille. Les flacons de réaction /, dans lesquels on place la solution alcaline de l'acide, sont fixés sur la plaque métallique d, qui sert en même temps d'agitateur pour le thermostat. Les essais sont faits avec $0,005 \text{ mol/G} \pm 0,2 \text{ 0/0}$ d'oxyacide qu'on pèse dans un flacon de mesure de 100 cm^3 . On prélève à l'aide d'une burette 50 cm^3 , environ 4 N , que l'on dilue avec de l'eau jusqu'à 100 cm^3 . La concentration de la potasse employée était de $0,2078 \text{ g/cm}^3$ pour les essais avec les acides méthyl ou phényl substitués et $0,2081 \text{ g/cm}^3$ pour les acides éthyl et *n*-propyl substitués. A cause du dédoublement rapide de l'acide β -phényl-substitué quand on emploie de la potasse concentrée, on aperçoit un certain trouble de la solution peu après qu'il est dissout. Mais si l'on travaille rapidement ce dédoublement est sans inconvénient et tout à fait négligeable. Avec les autres acides la solution reste constamment claire.

Pour chaque essai on prélève à l'aide d'une burette six prises de 15 cm^3 dans le flacon de réaction en verre d'éna, ayant de longs cols, et à peu près de 20 cm^3 de capacité. Ces flacons étaient sondés puis rangés sur l'agitateur du thermostat et chauffés à la température correspondante plus ou moins longuement, de 15 minutes à 8 heures et plus, selon la vitesse du dédoublement de l'acide.

Le dédoublement des oxyacides étudiés peut être remarqué encore dans la solution alcaline car l'alcoylbenzylcétone se sépare en forme de gouttelettes huileuses.

Le degré du dédoublement peut être déterminé par voie volumétrique selon l'équation brate-1, d'après laquelle la basicité de l'acide initial diminue de moitié à la fin de la réaction.

Dans ce but le flacon enlevé du thermostat est vite refroidi. On vide quantitativement le contenu du flacon au moyen d'alcool et de l'eau dans un ballon à fond rond, muni d'un réfrigérant descendant, on ajoute une quantité déterminée d'acide chlorhydrique à peu près normal et le gaz carbonique dégagé est chassé par un faible courant d'air exempt de CO_2 , d'abord sous pression ordinaire et à $45^\circ-50^\circ$, pendant 15 minutes, puis dans le vide à $25^\circ-30^\circ$, pendant 20 minutes. L'acide organique et l'excès d'acide chlorhydrique sont titrés inversement à la potasse environ $\text{N } 8$, en présence de phénolphthaléine.

Le degré de dédoublement de l'oxyacide est donné par les $\text{cm}^3 \text{ Am}$ de potasse $\text{N } 8$ environ, qui neutralise l'oxyacide bibasique non dédoublé au bout du temps z . La valeur en est calculée à partir de l'équation :

$$A_m = 2(V - B) - A_0$$

où v représente le nombre de cm^3 de potasse employés, b le nombre de cm^3 de potasse nécessaires pour neutraliser l'acide chlorhydrique et A_0 le nombre de cm^3 de potasse nécessaires pour neutraliser l'acide β -hydroxyglutarique bibasique initial. Dans ce procédé, il n'est pas nécessaire de savoir exactement les concentrations de l'acide chlorhydrique et de la potasse servant aux titrages. Il est suffisant de déterminer préalablement, le volume de potasse nécessaire pour neutraliser la quantité donnée d'acide hydroxyglutarique non dissocié et l'excès d'acide chlorhydrique ajouté.

Les expériences, pour vérifier la reproductivité et la justesse des résultats au cours des essais pour déterminer A_0 et v pour un dédoublement partiel et entière $A_0 = 0$ de l'acide bibasique volumétriquement et gravimétriquement par dosage du gaz carbonique dégagé pendant l'acidulation, ont montré que les écarts dans les expériences peuvent atteindre 5 0/0 . On obtient des résultats plus satisfaisants à condition de maintenir le plus possible les conditions expérimentales constantes.

Le calcul de la constante de vitesse k de la réaction, à l'aide des résultats obtenus au cours des titrages, se fait d'après l'équation :

$$R = \frac{1}{z} 2.3 \lg \frac{A_0}{A_m}$$

Les deux tables suivantes contiennent à titre d'exemples, les résultats obtenus au cours d'une des expériences de détermination, de la vitesse de dédoublement de l'acide 2-méthyl-1,2-diphényle-2-hydroxyglutarique à $80^\circ,0$ et de l'acide 2-éthyle-1,3-diphényle-2-hydroxyglutarique à $70^\circ,0$.

2-méthyl-1,3-diphényl-hydroxyglutarique.

80,0°

Acide = 1.5718 g.

(99,5 0/0) $A_0 = 12,81 \text{ cm}^3$ $B = 10,00 \text{ cm}^3$

Temps en min.	V	A_m	R
1	37	21,53	10,25
2	75	20,53	8,25
3	120	19,51	6,21
4	190	18,38	8,95
5	290	17,58	2,35
6	840	17,38	1,95
Moyenne			0,00591

2-éthyle-1,3-diphényl-2-hydroxyglutarique.

70,0°

Acide = 1.6403 g.

(99,1 0/0) $A_0 = 12,50 \text{ cm}^3$ $B = 10,20 \text{ cm}^3$

Temps en min.	V	A_m	R
1	26	20,36	7,82
2	32	20,07	7,24
3	47	19,21	5,52
4	57	18,67	4,44
5	78	18,10	3,30
6	121	17,48	2,06
Moyenne			0,0170

Du coefficient de température des valeurs moyennes trouvées de la constante de vitesse, on calcule l'énergie activante q de la réaction par la formule :

$$q = R \frac{T_1 - T_2}{T_1 \cdot T_2} 2.3 \lg \frac{K_1}{K_2} (T_1 > T_2)$$

En remplaçant les valeurs trouvées pour q dans l'équation,

$$2.3 \lg K_1 = - \frac{q}{RT} - 2.3 \lg a.$$

On trouve la valeur de la constante d'action a .

La présente étude contient les résultats obtenus pour la vitesse de dédoublement des acides substitués β -hydroxyglutariques suivants :

2-méthyl -1.3-diphényl-2-hydroxyglutarique (3),
2-éthyl -1.3-diphényl-2-hydroxyglutarique,
2-*n*-propyl-1.3-diphényl-2-hydroxyglutarique, et
2-phényl -1.3-diphényl-2-hydroxyglutarique.

Les tables suivantes contiennent les valeurs moyennes trouvées par les constantes de vitesse, ainsi que les valeurs calculées de l'énergie activante et de la constante d'action des acides que nous étudions.

2-méthyl-1.3-diphényl-2-hydroxyglutarique.

t°	R moyenne des diverses prises d'essais	R de quelques essais	t_2/t_1	q	a
70°	0,00179 170	0,00174	75/70 80/75 85/80	30,1 29,5 29,1	$3,1 \times 10^{11}$ $1,1 \times 10^{11}$ $7,1 \times 10^{11}$
75°	0,00328 330	0,00329	80/70 85/75 85/70	29,6 29,3 29,6	$1,7 \times 10^{11}$ $8,4 \times 10^{11}$ —
80°	0,00610 596 597	0,00601		moyenne 29,5	moyenne $1,5 \times 10^{11}$
85°	0,0112 105 107	0,0108			

2-éthyl-1.3-diphényl-2-hydroxyglutarique.

t°	R moyenne des diverses prises d'essais	R de quelques essais	t_2/t_1	q	a
60°	0,00597 597	0,00597	65/60 70/65 75/70	23,9 24,0 24,2	$8,2 \times 10^{10}$ $3,8 \times 10^{10}$ $4,5 \times 10^{10}$
65°	0,0105 100	0,0102	70/60 75/65 75-60	24,4 24,2 24,1	$0,3 \times 10^{11}$ $5,4 \times 10^{10}$ $2,3 \times 10^{11}$
70°	0,0170 176	0,0173		moyenne 24,1	moyenne $4,3 \times 10^{10}$
75°	0,0291 285	0,0288			

2-norm-propyl-1.3-diphényl-2-hydroxyglutarique.

t°	R moyenne des diverses prises d'essais	R de quelques essais	t_2/t_1	q	a
55°	0,00229 222	0,00222	60/55 65/60 70/65	20,6 21,1 21,9	$1,4 \times 10^{11}$ $2,6 \times 10^{11}$ $8,6 \times 10^{11}$
60°	0,00342 361 376	0,00356	75/70 85/55 70/60 75/65	21,6 20,9 21,5 21,7	$5,6 \times 10^{11}$ $1,9 \times 10^{11}$ $9,9 \times 10^{11}$ $6,9 \times 10^{11}$
65°	0,00572 576 563	0,00570	70/55 75/60 75/55	22,0 21,5 21,3	$3,1 \times 10^{11}$ $5,0 \times 10^{11}$ $3,6 \times 10^{11}$
60°	0,00927 912	0,00919		moyenne 21,4	moyenne $4,8 \times 10^{11}$
75°	0,0125 153 148	0,0145			

2-phényl-1.3-diphényl-2-hydroxyglutarique.

t°	R moyenne des diverses prises d'essais	R de quelques essais	t_2/t_1	q	a
35°	0,00340 328	0,00333	40/35 45/40 60/45	23,1 23,8 23,2	$8,5 \times 10^{10}$ $5,5 \times 10^{10}$ $1,0 \times 10^{11}$
40°	0,00608 613 605	0,00609	45/35 50/40 50/35	22,9 25,0 23,0	$4,2 \times 10^{10}$ $7,5 \times 10^{10}$ $7,6 \times 10^{10}$
45°	0,0108 108	0,0108		moyennes 23,0	moyenne $7,2 \times 10^{10}$
50°	0,0191 193 142	0,0192			

Discussion des résultats.

Les acides étudiés montrent des différences considérables dans leurs vitesses de leur dédoublement : alors que, par exemple, à 60°, le dédoublement des acides éthyle et de *n*-propyle-substitués s'effectue assez rapidement et que la vitesse de la réaction peut être mesurée commodément, le dédoublement de l'acide méthyle-substitué s'effectue est trop lent pour pouvoir être mesuré. Le dédoublement

de l'acide phényl-substitué, à cette mi-température, se fait, par contre, très rapidement, et on ne peut mesurer directement sa constante de vitesse: c'est pourquoi, entre 35° à 85°, intervalle dans lequel sont effectués les mesures des constantes de vitesses de tels acides il n'est pas possible de *mesurer* directement, avec une précision suffisante, ces constantes. Mais, si l'on admet que l'équation d'Arrhenius est valable pour les solutions étendues, il devient possible pour un intervalle de température plus large de calculer ces constantes de vitesse aux températures auxquelles leur mesure directe est impossible. Une telle extrapolation montre, qu'au moins dans l'intervalle de température 35°-85°, les acides β -oxyglutariques substitués que nous étudions permettent de ranger comme suit les radicaux substituants:

$$\text{CH}_3.\text{R}' < n.\text{C}_2\text{H}_5.\text{R}' < \text{C}_2\text{H}_5.\text{R}' < \text{C}_2\text{H}_5.\text{R}' \dots\dots \text{(I)}$$

A d'autres températures, cet ordre de succession peut varier.
La comparaison des constantes de vitesse de dédoublement des acides étudiés, avec leurs énergies d'activation et leurs constantes d'action montre que l'ordre trouvé pour la vitesse de dédoublement n'aurait pu être expliqué simplement par une influence de l'énergie d'activation ou de la constante d'action sur la vitesse de la réaction.

D'après les valeurs moyennes calculées les énergies d'activation des acides étudiés se rangent de la façon suivante:

$$q_{n\text{C}_2\text{H}_5.\text{R}'} < q_{\text{C}_2\text{H}_5.\text{R}'} < q_{\text{C}_2\text{H}_5.\text{R}'} < q_{\text{CH}_3.\text{R}'} \dots\dots \text{(H)}$$

←

La comparaison des valeurs moyennes trouvées par la constante d'action donne l'ordre suivant des acides:

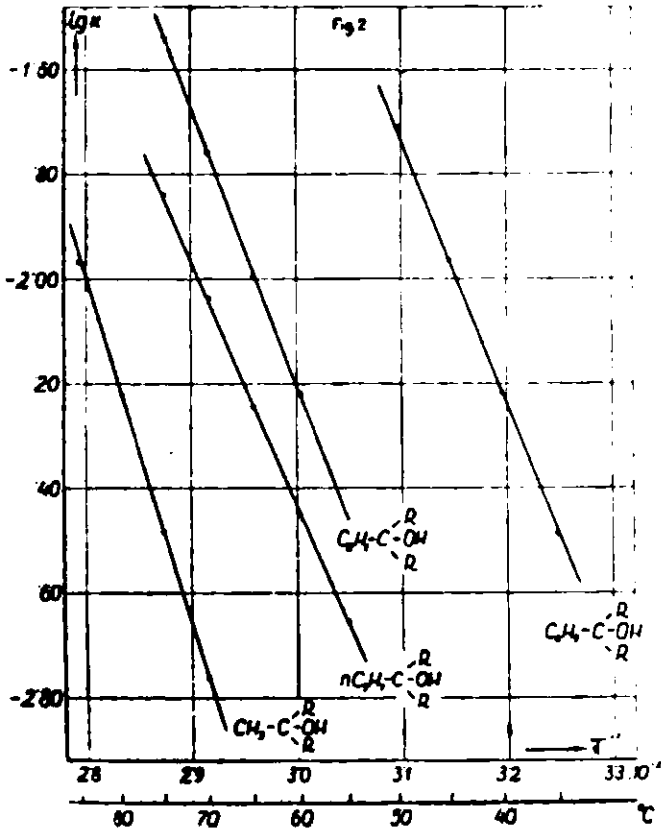
$$a_{n\text{C}_2\text{H}_5.\text{R}'} < a_{\text{C}_2\text{H}_5.\text{R}'} < a_{\text{C}_2\text{H}_5.\text{R}'} < a_{\text{CH}_3.\text{R}'} \dots\dots \text{(III)}$$

→

Les flèches indiquent dans quel sens se serait produite l'augmentation de la vitesse de dédoublement si cette vitesse se déduisait soit seulement des énergies d'activation (ordre II), soit seulement des constantes d'action (ordre III).

Ainsi qu'il ressort de la comparaison des séries I, II et III, la vitesse de dédoublement dépend simultanément des deux facteurs de vitesse.

On voit cela encore plus clairement en représentant graphiquement $\lg K$ en fonction de $\frac{1}{T}$ (fig. 2).



L'inclinaison variable des courbes montre que l'influence de Q et de α sur la vitesse de dédoublement des acides est complexe et que, dans certains cas, ces deux influences peuvent être opposées.

• • •

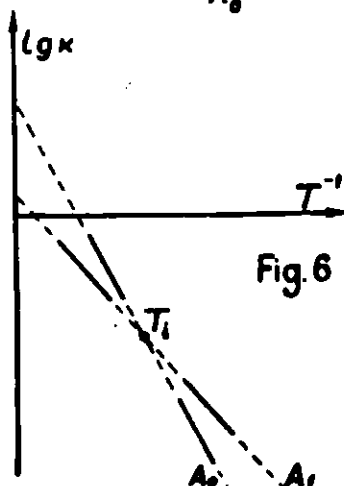
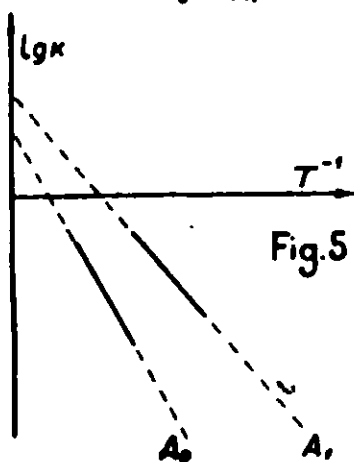
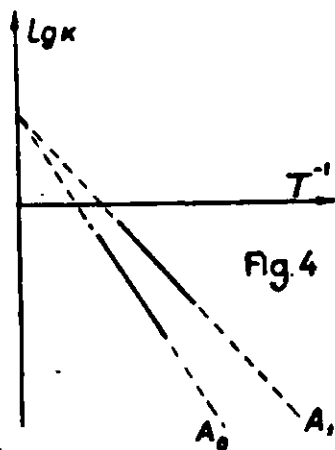
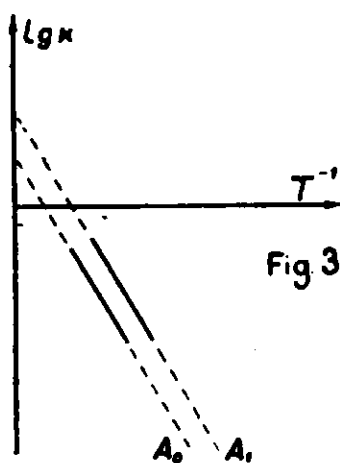
On ne peut tirer de conclusions des valeurs trouvées pour K , Q et α , séparément pour chaque acide, en ce qui concerne l'influence de l'énergie d'activation et de la constante d'action sur la vitesse de dédoublement des acides β -hydroxyglutariques substitués : on ne peut que déceler certaines interdépendances, en comparant ces valeurs dans des composés de structure analogue.

Il est difficile de déterminer les relations entre la nature du radical R et la vitesse de dédoublement des acides, ceci à cause de l'impossibilité de trouver l'ordre de la réaction (voir les équations II et III). Par conséquent on ne peut également estimer l'importance physique de la constante d'action, laquelle, comme il est bien connu, diffère dans les réactions mono, bimoléculaires et pseudo-monomoléculaires (5). Néanmoins, la comparaison de réactions s'effectuant d'une manière analogue (par exemple A_0 et A_1) nous met en évidence les deux possibilités suivantes (dans un intervalle de température déterminé) :

1. — Réactions dont les différences dans les vitesses dépendent d'énergies d'activations différentes. Dans le cas limite, $q_0 \pm q_1$, quand on a $\alpha_0 = \alpha_1$.

2. — Réactions dont les différences dans les vitesses sont dues à divers facteurs, intervenant dans leurs constantes d'action. Dans le cas-limite, $\alpha_0 \pm \alpha_1$, quand on a : $q_0 = q_1$ en supposant que l'équation d'Arrhenius soit valable pour tout l'intervalle de température dans lequel sont mesurées les constantes de vitesse, jusqu'à $\frac{1}{T} = \alpha$, les deux cas limites sont représentés sur les figures 3 et 4. Les segments

en traits pleins correspondent aux constantes de vitesse mesurées directement. Étant donnés ces cas-limites, il est possible, sans doute, d'arriver à une explication plus claire des rapports entre la vitesse de réaction et la structure de la molécule. Quant aux valeurs moindres de l'énergie d'activation d'une réaction, elles pourraient être dues, par exemple, aux différences de mobilité des liaisons entre les atomes qui participent à la rupture de la molécule, sous l'influence de certains substituants. Pour certaines réactions, cela mène aux ordres connus de « la force de liaison » (6).



Inversement, pour des valeurs relativement moindres de la constante d'action, c'est l'influence dominante du facteur stérique sur la réaction (s'effectuant bimoléculairement).

léculeairement) qui expliquerait une plus petite vitesse de réaction. Une telle influence pourrait être considérée comme étant un exemple d'« empêchement stérique » de certains substituants.

On rencontre ces deux cas par exemple dans les *cis trans* isomères de certains alcools hydroaromatiques substitués (7).

Dans le cas le plus général la substitution de divers radicaux dans la molécule peut faire changer en même temps l'énergie d'activation et la constante d'action, aussi bien dans un sens que dans l'autre.

Les réactions dans lesquelles à une moindre constante d'action correspond une plus grande énergie activante, c'est-à-dire : $q_0 > q_1$ quand on a : $\alpha_0 < \alpha_1$ (fig. 5) sont plus explicites.

Il ressort clairement de la figure que l'influence de Q et de α sur la vitesse est telle qu'ils diminuent ou augmentent la vitesse des réactions comparées.

Ainsi les rapports dans les trois groupes de réactions, énumérés jusqu'ici, sont tels qu'ils peuvent être expliqués soit par la notion « d'empêchement stérique », soit par celle de la mobilité des liaisons intramoléculaires. Au contraire, dans les réactions pour lesquelles une plus grande constante d'action correspond à une valeur plus grande de l'énergie d'activation, c'est-à-dire

$$q_0 > q_1 \text{ quand } \alpha_0 > \alpha_1$$

les rapports envisagés se trouvent être très compliqués (fig. 6). Dans ce cas, il s'agit probablement de l'influence contraire de Q et de α sur la vitesse de réaction. L'accroissement de la constante de vitesse, produit par une plus grande constante d'action, doit être neutralisé par une plus grande énergie d'activation, d'où l'impossibilité d'expliquer les différences de vitesse de certaines réactions analogues par les seules hypothèses de l'influence dominante de l'énergie d'activation ou de la constante de réaction suivant l'intervalle de température dans lequel on compare les vitesses des deux réactions. Si les influences de Q et de α sur la vitesse de réaction sont contraires, la réaction A_0 (fig. 6) s'effectuera à gauche de T_i plus rapidement que la deuxième réaction A_1 , tandis que, à droite de cette température, le rapport des vitesses des deux réactions est contraire. Par conséquent, si une plus petite vitesse de réaction A_0 , dans l'intervalle de température à gauche de T_i , peut être due à l'influence dominante d'une plus grande constante d'action, au contraire, dans l'intervalle de température à droite de T_i , la plus petite vitesse est due à l'influence dominante d'une plus grande énergie d'activation.

La température T_i , à laquelle les deux réactions s'effectueraient avec une vitesse égale et à laquelle s'effectue une « inversion » des vitesses (relatives) des deux réactions, peut être calculée grâce à l'équation d'Arrhenius :

$$T_i = \frac{q_0 - q_1}{R(\ln \alpha_0 - \ln \alpha_1)}$$

Pour les acides éthyl- et *n*-propyl-substitués, le calcul fournit 28° environ. Cette égalisation des vitesses des deux réactions ne peut pas être déterminée directement à cause de la très petite vitesse de leur dédoublement à cette température. L'étude de telles réactions est d'un grand intérêt.

Dans de telles réactions, il n'est plus possible d'expliquer les rapports des vitesses à l'aide de la notion « d'empêchement stérique » ou celle de « la mobilité » de certaines liaisons.

* * *

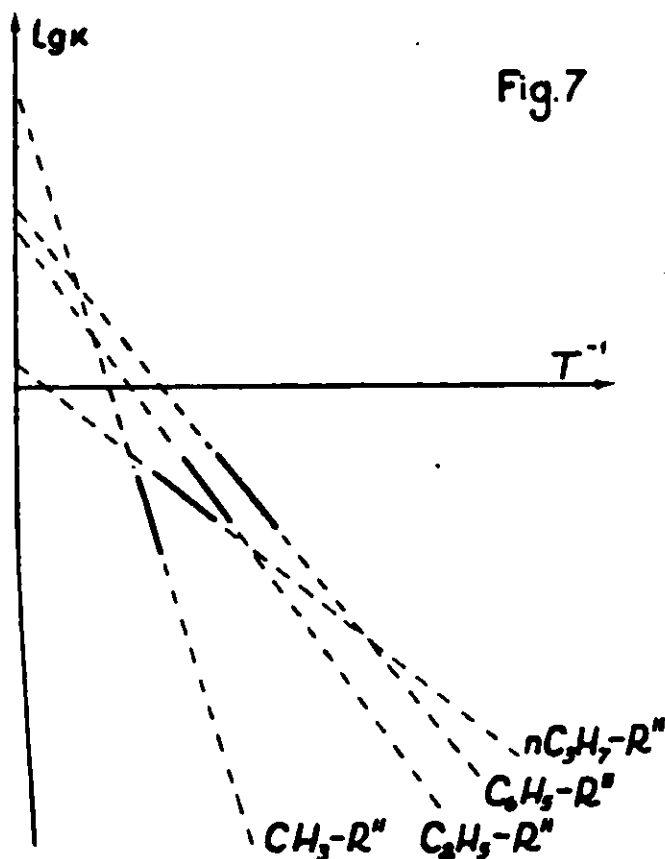
Il semble que de semblables influences complexes entre la structure et la vitesse de la réaction existent dans les acides substitués β -hydroxyglutariques étudiés.

En supposant que l'équation d'Arrhenius soit valable pour un assez grand intervalle (8) de température, si on extrapole les valeurs trouvées pour les constantes de vitesse de dédoublement des acides glutariques étudiés, nous voyons, sur la figure 7, que les différentes courbes se coupent (les lignes en traits pleins sont relatives à l'intervalle de température, dans lequel les valeurs de K sont directement mesurées).

On voit que c'est seulement dans les acides éthyl- et phényl-substitués que le rapport entre les valeurs trouvées pour K , Q et α est tel qu'on peut trouver une influence définie des substituants sur l'état de la liaison des carbones α, β de ces acides, par exemple une influence labilisante du radical phényl. Dans tous les autres acides les courbes sont situées à gauche ou à droite des températures T_i . C'est en fonction de la position de ces températures par rapport à l'intervalle de température dans lequel les vitesses de dédoublement sont évaluées directement qu'on constate une certaine influence qui semble être différente de celles de l'énergie d'activation ou de la constante d'action.

Par exemple, si l'on compare les vitesses de dédoublement des acides éthyl-

et N-propyl substitués, on voit, qu'à 75° le premier acide se dédouble à peu près deux fois plus rapidement que le second. Or, d'après le tableau I, les valeurs cal-



culées pour Q et α agissent en sens opposés sur la vitesse des deux réactions. La plus grande vitesse de dédoublement de l'acide éthyl-substitué comparée à celle de l'acide n-propyl-substitué peut être attribuée à une plus grande influence de la constante d'action sur les vitesses de dédoublement, plutôt qu'aux énergies d'activation. C'est pourquoi, dans le cas de l'acide n-propyl-substitué, l'accroissement de la vitesse de réaction, provoqué par une énergie d'activation plus petite est neutralisé par une plus grande constante d'action de l'acide éthyl-substitué : celui-ci se dédouble deux fois plus vite que l'acide n-propyl-substitué. Avec l'abaissement de la température, cette différence entre les vitesses diminue et à une température au-dessous de 28°, l'influence de Q et de α va changer théoriquement jusqu'à ce que le rapport des vitesses de dédoublement soit inversé.

Il est remarquable que les influences des énergies activantes et des constantes d'action sur la vitesse de dédoublement des acides méthyl et phényl-substitués soit inverse de celles qui ont été déterminées plus haut pour les acides éthyl et n-propyl-substitués.

L'influence de la constante d'action de l'acide méthyl-substitué, ne suffit pas pour neutraliser l'influence de l'énergie activante. Plus grande de 6,5 cal et par conséquent agissant dans un sens inverse, de l'acide phényl substitué. Cette influence inverse de la constante d'action diminue seulement la différence de vitesses des deux réactions, sans toutefois changer l'ordre de leurs énergies activantes.

Le dédoublement plus rapide de l'acide phényl-substitué doit être attribué par conséquent, à la différence des énergies activantes des deux acides.

Les différences considérables trouvées dans les vitesses de dédoublement de acides β -hydroxyglutariques substitués que nous étudions, ainsi que les valeurs assez différentes des énergies activantes et des constantes d'action, montrent sans aucun doute, une influence certaine de la nature du substituant R- sur la vitesse de réaction. Il ne faut pas s'attendre à trouver des relations simples pour les rapports compliqués examinés plus haut entre les différents facteurs (9).

(1) Bull. Soc. chim., 1932, 51, 1337; De même M. NICOLOFF, thèse de doctorat, Sofia

(2) Loc. cit., p. 1.

(3) Pour simplifier, celui-ci, partout dans le texte suivant sera désigné comme acide méthyl-substitué resp. éthylique, n-propyl- et phényl-substitué.

4) -R' désigne le reste acide $\begin{array}{l} \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOH} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOH} \end{array}$ qui est le même pour tous les acides.

(5) M. POLANYI et E. WIGNER, *Z. Physik. Ch. A.*, 1928, 189, 439; *Harm. Ullrich, Kurses Lehrbuch der physikalischen chemie*, 1938, page 206.

(6) F. HÖNNICH, *Theorien der organischen chemie*, 5. Aufl., 1924, pages 90-101, ainsi que W. HUCKEL, *Theoretische Grundlagen der organischen chemie*, 2. Aufl., 1935, pages 228-231. — (7) G. VAYON, *Bull. Soc. Chim.*, 1931, 49, 937; W. HUCKEL, *B.* 61, 1928; 1934, 87, A., 129.

(8) W. HUCKEL, *Z. physik. ch.*, 1939, 188, A. 313.

(9) W. HUCKEL, *Z. physik. ch.*, 1936, 178, A. 115, ainsi que W. BRÄNSCHEDS, *Z. physik. ch.*, 1937, 179, A. 457; de même HINSHELWOOD, *Y. chem. soc. London*, 1935, 587, 1112, 1588.

N° 43. — Étude de quelques persels obtenus par action de l'eau oxygénée; par Fernand RIVENQ (3.4.43).

L'auteur étudie la formation en solution aqueuse, sous l'action de l'eau oxygénée, des pervanadates, des perchromates et des permolybdates. Deux méthodes de mesure sont utilisées, savoir: la calorimétrie et la potentiométrie. Les persels obtenus peuvent s'écrire provisoirement: $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}_2$; $\text{CrO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}_2$; $\text{MoO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}_2$.

Les anions des éléments des sous-groupes des colonnes IV, V, VI et VII de la classification périodique fournissent par action de l'eau oxygénée des persels colorés et généralement instables. Depuis 1857, où Bareswil (1) découvrit la coloration bleue des perchromates et la coloration rouge des pervanadates, de nombreux auteurs ont essayé d'isoler ces persels formés en solution. La tentative est très délicate, car étant donné leur instabilité, on risque de les détruire ou tout au moins de les transformer. Aussi se contente-t-on souvent d'étudier la formation des persels par des méthodes physico-chimiques, en solution aqueuse et sans les isoler. C'est ce que nous avons tenté de faire avec les pervanadates, les perchromates et les permolybdates.

Méthodes de mesure.

La méthode que nous avons utilisée principalement est une méthode de calorimétrie simplifiée, préconisée d'abord par Dutoit et Grobet (4), puis par P. Mondain-Monval et R. Paris (5). L'appareillage très simple comporte un calorimètre (vase Dewar) dans lequel plonge un thermomètre au 1/50° et un agitateur mécanique. A intervalle de temps régulier (1 ou 2 minutes), on verse des quantités égales (1 à 2 cm³) de réactif A, contenu dans une burette, calorifugée par un large tube de verre, dans un certain volume de substance réactante B, introduite dans le Dewar. En même temps, on note la température lue sur le thermomètre. Les résultats sont représentés graphiquement en portant en ordonnées les variations de température (ΔT) et en abscisses, les centimètres cubes de réactif A. On obtient ainsi une courbe présentant un ou plusieurs points anguleux qui permettent de situer avec précision la fin d'une ou plusieurs réactions qui se sont produites. Notons bien qu'on n'effectue pas ainsi, à proprement parler, des mesures de calorimétrie; on note simplement des variations de température.

Toutes les méthodes physiques employées en chimie sont sujettes à caution. Aussi avons-nous tenu à contrôler les données calorimétriques par la méthode potentiométrique. Cette dernière est suffisamment connue pour que nous nous abstenions d'en parler longuement. Du reste notre appareillage et son utilisation ont été déjà décrits ailleurs (10). On plonge une lame de platine polie dans un vase à réaction qui contient la substance réactante B. Cette dernière est réunie électrolytiquement par un siphon à une électrode de référence (électrode au calomel à 0,1 N/10). On verse cm³ par cm³ le réactif A, contenu dans une burette graduée, dans la substance réactante B. Les variations de potentiel de la pile ainsi formée sont mesurées à l'aide d'un potentiomètre suivant la méthode classique d'opposition de Poggendorff.

Pervanadates.

Nous partons d'une solution de sulfate de vanadium, obtenue en dissolvant dans l'eau le sel $2\text{SO}_4 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ que nous avons préparé à partir du pentoxyde (V_2O_5) du commerce. Une fraction du sel s'hydrolyse et il précipite un hydrate vanadique (10). On filtre et on dose le vanadium, soit gravimétriquement par le cupferron, soit volumétriquement par le permanganate. Sous l'action de l'eau oxygénée, la solution jaune de V devient rouge-brun. Le changement de coloration atteste la formation d'un pervanadate qui est assez instable, surtout à chaud. En effet la solution brunit peu à peu, puis devient verdâtre et enfin bleue, si du moins

l'acidité est suffisante. Le vanadium peroxydé se réduit spontanément à l'état tétravalent avec dégagement d'oxygène.

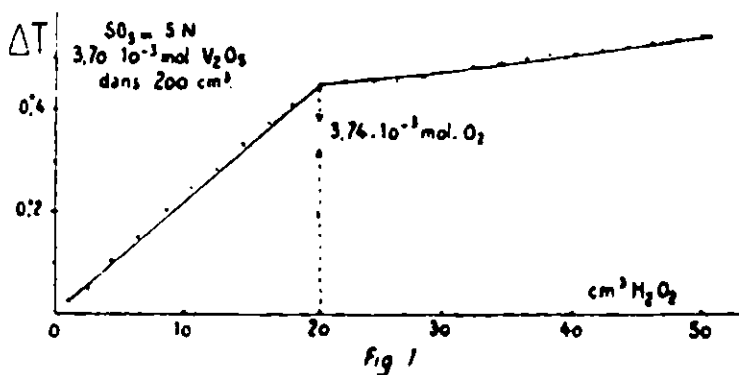
Seule, la phase oxydante, par action de l'eau oxygénée, a été étudiée soit par la calorimétrie, soit par la potentiométrie. Nous avons fait varier la concentration en vanadium et l'acidité. Nous avons opéré en milieu sulfurique et SO_3 variait depuis 0 jusqu'à 8 N. Nous avons inversé l'ordre des réactifs, c'est-à-dire que nous avons versé l'eau oxygénée dans la solution de vanadium et réciproquement. Enfin, dans chaque expérience, les deux solutions avaient exactement la même acidité et ceci afin d'éliminer la chaleur de dilution de l'acide. Toutes ces remarques valent non seulement pour les pervanadates, mais aussi pour les autres persels que nous examinerons ultérieurement.

L'action de l'eau oxygénée sur les solutions de sulfate de V se traduit graphiquement par des courbes qui ont sensiblement la même allure. Il nous suffira de reproduire l'une d'entre elles pour étayer nos conclusions.

Essai calorimétrique : $\text{SO}_3 = 5 \text{ N}$. — Dans le Dewar nous mettons 200 cm³ d'une solution de sulfate de V à 0,0185 mol. V_2O_5 /lit.

Dans la burette, de l'eau oxygénée à 0,187 mol. O_2 /lit.

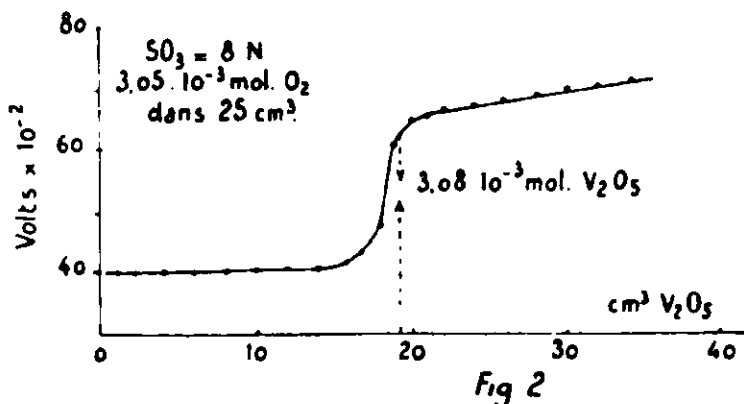
Les résultats sont représentés par la figure 1. La courbe présente un point anguleux lorsqu'on a versé 20 cm³ d'eau oxygénée, soit : $3,74 \cdot 10^{-3}$ mol. O_2 . Or, nous avons dans le Dewar $3,70 \cdot 10^{-3}$ mol. V_2O_5 . Une réaction a donc dû se produire lorsque le nombre de molécules d' O_2 a été égal au nombre de molécules V_2O_5 . Nous pouvons alors écrire la réaction :



Essai potentiométrique. — Nous serons conduits aux mêmes conclusions par la méthode potentiométrique. La brusque variation de potentiel qui marque la fin de la réaction est d'autant plus nette que l'acidité est plus grande. Nous relaterons seulement l'expérience relative à l'acidité 8 N.

Dans le vase à réaction on a mis 25 cm³ d'une solution d'eau oxygénée à 0,122 mol. O_2 /lit.

Dans la burette, une solution vanadique à 0,162 mol. V_2O_5 /lit. Les résultats sont représentés par la figure 2 où on a porté les cm³ de réactif vanadique en abscisses et en ordonnées les différences de potentiel correspondantes. La fin de la réaction a lieu manifestement lorsqu'on a versé 19 cm³, soit : $3,08 \cdot 10^{-3}$ mol. V_2O_5 . Comme la solution d'eau oxygénée contient $3,05 \cdot 10^{-3}$ mol. O_2 , nous concluons, comme plus haut, qu'une molécule V_2O_5 réagit sur une molécule O_2 , ou ce qui revient au même, sur 2 molécules H_2O_2 .



Nous ne sommes pas d'accord avec X. Thiesse (3) qui attribue au persel vanadique la formule $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$. D'après nos essais, ce n'est pas une molécule d' H_2O_2 , mais

deux qui réagissent sur une molécule V_2O_5 . De plus, nous avons mesuré le dégagement gazeux qui accompagne la réduction spontanée du vanadium peroxydé à l'état tétravalent. Nous avons constaté qu'il y a effectivement départ de 3 atomes d'oxygène conformément au schéma suivant :



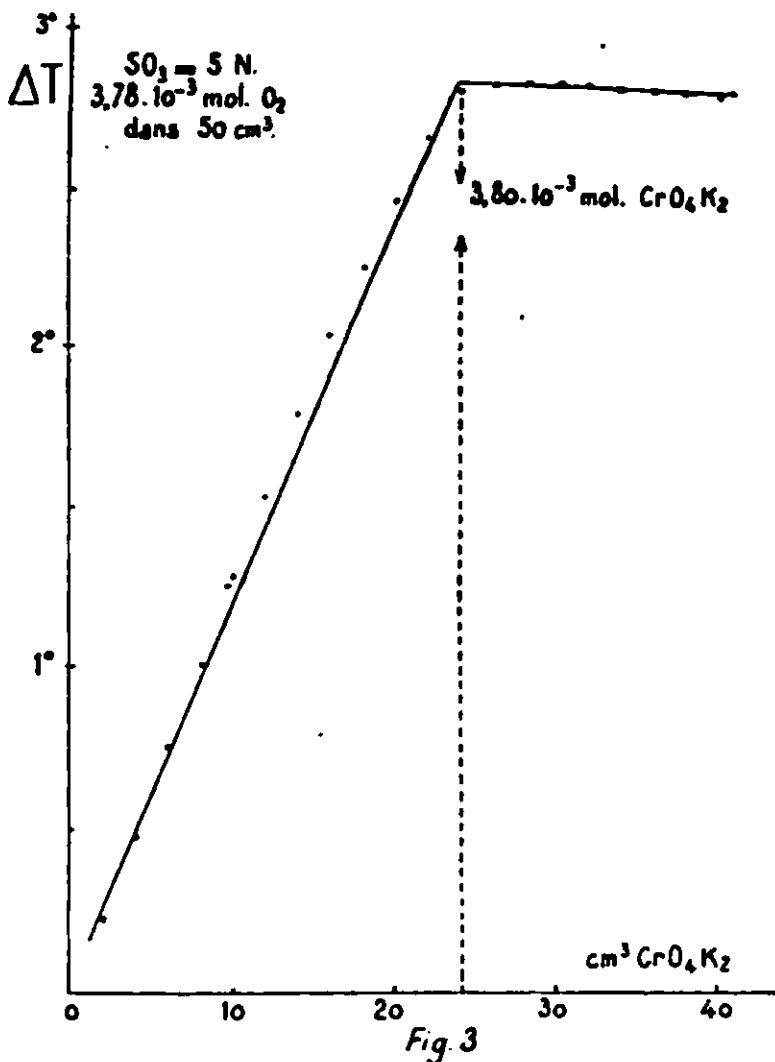
Perchromates.

I. — *Perchromates bleus.* — En solution acide et à la température ordinaire, l'eau oxygénée produit sur les solutions d'acide chromique, de chromates et de bichromates alcalins une coloration bleue fugace, d'autant plus fugace d'ailleurs que le milieu est plus acide. L'eau oxygénée provoque la formation d'un composé chromique peroxydé qui se réduit spontanément avec un dégagement d'oxygène et en même temps la solution devient verte.

Nous avons étudié l'action de l'eau oxygénée sur CrO_3 , CrO_4K_2 , et $Cr_2O_7K_2$. Le chrome était dosé volumétriquement par le sulfate ferreux. Nous avons opéré avec diverses concentrations de chrome et en acidité sulfurique variable. Les résultats obtenus, étant pratiquement identiques, il nous suffira de donner le détail de quelques expériences.

Essai calorimétrique. — Dans le Dewar nous introduisons 50 cm³ d'une solution d'eau oxygénée ($N = 0,303$) pouvant libérer : $3,78 \cdot 10^{-3}$ mol. O_2 .

Dans la burette, une solution de CrO_4K_2 ($N = 0,474$). Les résultats sont représentés par la courbe (fig. 3) qui montre que la fin de la réaction a lieu lorsqu'on a versé 24 cm³ de CrO_4K_2 , soit : $3,80 \cdot 10^{-3}$ mol. CrO_4K_2 . Nous pouvons donc écrire :



Essai potentiométrique. — $SO_2 = 2 N.$

Dans le vase à réaction nous mettons $4,35 \cdot 10^{-3}$ mol. $Cr_2O_7K_2$, contenues dans 30 cm³ de solution.

Dans la burette, une solution d'eau oxygénée ($N = 0,35$). Les résultats, représentés par la courbe (fig. 4), montrent que la réaction est terminée lorsqu'on a versé 10 cm³ d'eau oxygénée, soit : $8,9 \cdot 10^{-4}$ mol. O₂. Une molécule Cr₂O₇K₂ absorbe donc 4 molécules d'eau oxygénée : ce qui confirme les conclusions que nous avons tirées plus haut des mesures calorimétriques.

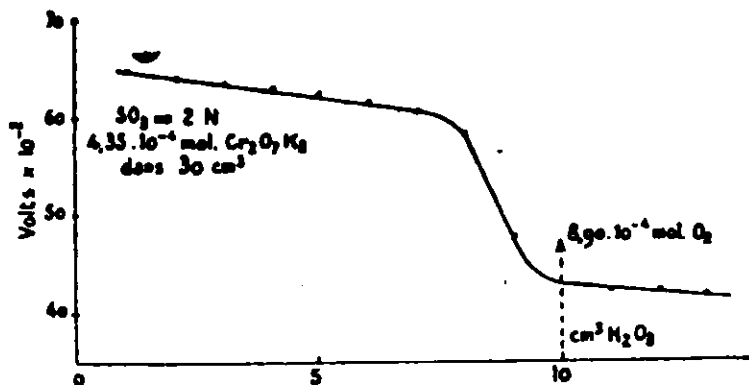


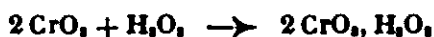
Fig. 4

Le composé peroxydé bleu, où entre l'anhydride CrO₃, se détruit suivant la réaction théorique :



Des mesures de dégagement gazeux, obtenues en faisant réagir sur une certaine quantité de Cr₂O₇K₂ une solution d'eau oxygénée contenant assez d'oxygène pour réaliser la réaction (1), nous ont permis de constater qu'il se dégage effectivement 7 atomes d'oxygène par molécule de Cr₂O₇K₂.

Nos résultats ne confirment pas ceux obtenus par X. Thiesse (3). D'après lui la réaction d'oxydation doit s'écrire :



Le complexe d'addition se décompose, toujours d'après le même auteur, suivant :



II. *Perchromates bruns.* — Lorsqu'on fait agir l'eau oxygénée sur le bichromate de potassium en solution neutre, on obtient une coloration brun-noirâtre, d'abord très foncée, puis disparaissant peu à peu pour faire place à la coloration jaune du bichromate. En même temps, il y a émission de nombreuses bulles gazeuses.

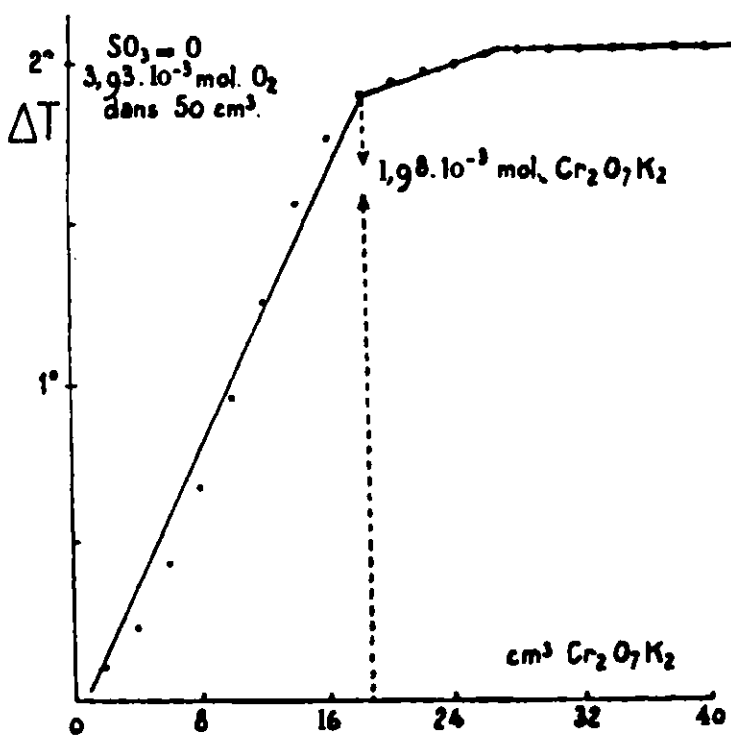


Fig. 5

La différence de couleur semble indiquer *a priori* deux variétés de composés peroxydés. Certains auteurs, par exemple, M. E. Rumpf (2), affirment que le produit bleu est un véritable persel, tandis que le produit brun ne serait qu'un produit d'addition.

Nos essais ne nous permettent pas de faire cette distinction. En solution acide comme en solution neutre, nous trouvons qu'à une molécule de CrO_3 , correspondent 2 molécules d'eau oxygénée, ainsi qu'en témoigne l'essai suivant, représenté par la figure 5.

Dans le Dewar on a mis 50 cm³ d'une solution d'eau oxygénée pouvant libérer au total : $3,93 \cdot 10^{-2}$ mol. O_2 .

Dans la burette, une solution de bichromate de potassium contenant 0,11 mol./lit.

La fin de la réaction a lieu après avoir versé 17 cm³, soit : $1,98 \cdot 10^{-2}$ mol. $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$. Comme en solution acide, nous avons toujours la réaction théorique.



La potentiométrie ne nous a pas donné dans ce cas de résultat satisfaisant. Dès l'affusion de réactif le voltmètre dévie, mais on ne trouve la position d'équilibre que lorsqu'il est revenu à sa position initiale. Cela s'explique probablement par le fait qu'en solution neutre on part du bichromate pour y revenir, tandis qu'en solution acide on aboutit au chrome trivalent.

Permolybdates.

En solution acide ou neutre, l'eau oxygénée transforme les molybdates en permolybdates jaunes qui sont beaucoup plus stables que les pervanadates ou les perchromates.

Nous avons utilisé le paramolybdate d'ammonium du commerce que nous avons dissous dans l'eau, à chaud, sans ajouter de l'acide nitrique comme on le fait communément. Le molybdène a été dosé, suivant la technique Denigès (7), par permanganate de potassium après réduction par l'aluminium en milieu sulfurique.

Quelle que soit l'acidité ou la concentration, les courbes obtenues présentent les mêmes singularités. Il nous suffira donc de donner quelques exemples pour asseoir nos conclusions.

Essai calorimétrique. — Acidité : $\text{SO}_3 = 5 \text{ N}$.

Dans le Dewar nous avons 75 cm³ d'une solution d'eau oxygénée pouvant libérer au total : $1,63 \cdot 10^{-2}$ mol. O_2 .

Dans la burette, une solution de paramolybdate contenant 0,506 mol. MoO_3 par litre.

La courbe (fig. 6) montre que la réaction est terminée au point d'abscisse 32 cm³, ce qui correspond à : $1,62 \cdot 10^{-2}$ mol. MoO_3 . La réaction peut donc s'écrire :

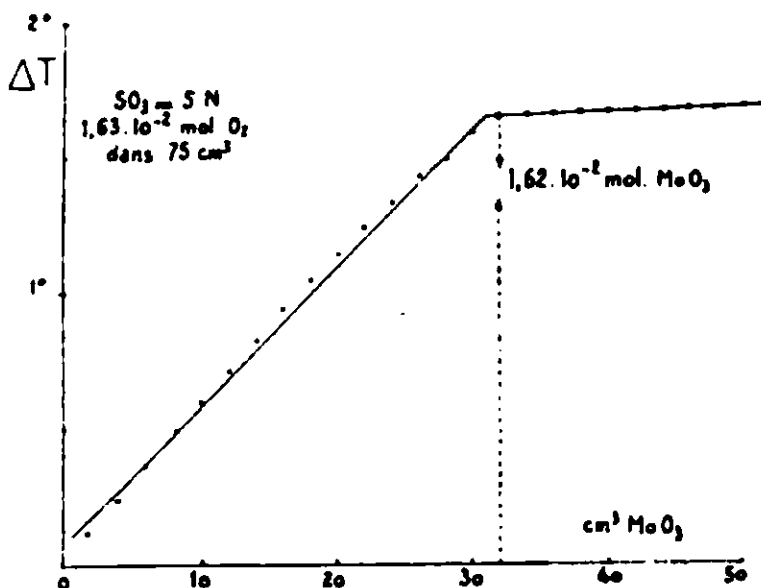
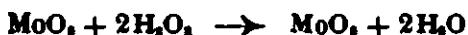


Fig 6

Pissarjewski (8) affirme que la réaction se produit en deux étapes, les deux molécules d'eau oxygénée réagissant l'une après l'autre. Nos essais ne nous permettent pas de confirmer ce point de vue. La première branche de toutes les

courbes que nous avons construites sont sensiblement rectilignes, quel que soit du reste l'ordre dans lequel nous faisons agir les réactifs.

Si en gros nous sommes d'accord avec l'auteur cité plus haut, nous ne le sommes plus du tout avec M^{me} M. E. Rumpf-Nordmann (9), qui, étudiant le même sujet par une méthode différente de la nôtre, conclut en disant : « Le persel formé par action de l'eau oxygénée sur le molybdate d'ammonium en solution de pH égal ou inférieur à 1, est donc dû à l'action de $2 \text{ Mo}_2\text{O}_7^{--}$ sur une molécule d' H_2O_2 . »

Essai potentiométrique. — La méthode potentiométrique nous a donné les mêmes résultats que les expériences calorimétriques.

Voici, à titre d'exemple, l'essai fait avec l'acidité : $\text{SO}_3 = 5 \text{ N}$. Dans le vase à réaction on a mis 20 cm^3 d'une solution de molybdate d'ammonium, soit : $3,84 \cdot 10^{-3} \text{ mol. MoO}_3$.

Dans la burette, une solution d'eau oxygénée ($\text{N} = 0,64$). La courbe représentative (fig. 7) montre que la réaction doit être terminée au 24° cm . On a utilisé alors : $3,84 \cdot 10^{-3} \text{ mol. O}_2$.

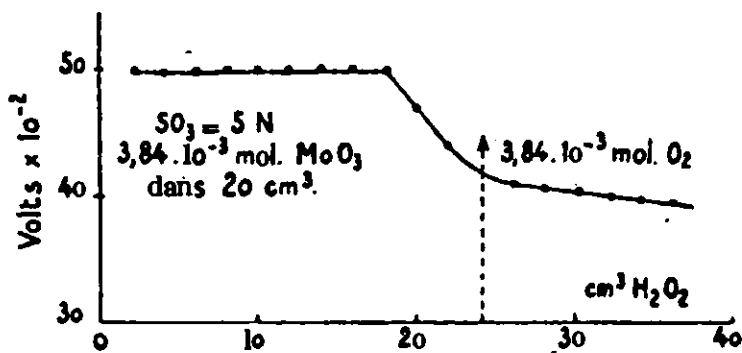


Fig. 7

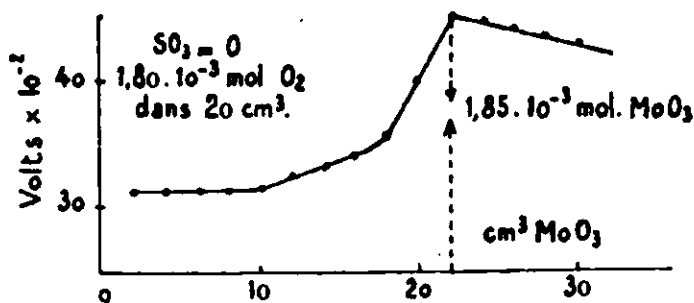


Fig. 8

En solution neutre l'allure des courbes est sensiblement la même et conduit aux mêmes conclusions :

Dans le vase à réaction on a mis 20 cm^3 d'une solution d'eau oxygénée, soit : $1,80 \cdot 10^{-3} \text{ mol. O}_2$.

Dans la burette, une solution de molybdate contenant $0,084 \text{ mol. MoO}_3/\text{lit.}$

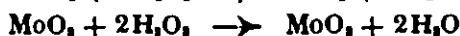
D'après la courbe (fig. 8) on voit que la fin de la réaction se situe vers le 22° cm^3 , c'est-à-dire lorsqu'on a utilisé $1,85 \cdot 10^{-3}$ molécules MoO_3 .

D'où nous concluons qu'en solution acide ou neutre nous avons toujours la réaction schématique.



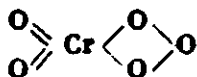
Conclusions.

L'étude des pervanadates, des perchromates et des permolybdates par la mesure du dégagement thermique évolué et par la potentiométrie nous a conduit aux résultats que nous résumons par les réactions suivantes :

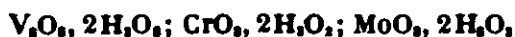


On peut se demander alors quelle est la valence respective de ces éléments dans leurs composés peroxydés. Sont-ils passés à une valence supérieure par suite de l'oxydation ? Le nom de persel ou de peroxyde qu'on leur donne semblerait l'insinuer. Certains auteurs pensent que ces éléments passent à l'état heptavalent. On peut

l'admettre pour le vanadium (V_2O_5), mais c'est difficile pour le chrome et le molybdène qui ne peuvent être qu'hexavalents d'après les formules que nous leur avons attribuées. CrO_3 , par exemple, pourrait s'écrire :



Aussi beaucoup ne veulent voir dans ces persels que des complexes d'addition qui pourraient se formuler d'après ce que nous avons vu :



Nos essais ne nous permettent pas de trancher le débat qui, ouvert depuis longtemps, risque de se prolonger encore tant qu'on ne sera pas à même de définir exactement la valence. Citons à ce propos la réflexion de G. Dupont (6) : « La notion de valence due à Kékulé, précise et extraordinairement féconde en ce qui concerne le carbone, restait imprécise pour les autres éléments puisqu'on ne peut attribuer une valence absolument déterminée à chacun de ceux-ci. Le fait tient visiblement à ce qu'il y a plusieurs types de valence que le chimiste confond sous le même vocable. »

(1) BARRESWIL, *Ann. Chim. et Phys.* (3), 1847, 20, 364. — (2) M. E. RUMPF, *Ann. Chim.*, 1937, 8, 456. — (3) X. THIESSE, *Bull. Soc. Chim. France*, 1940, 7, 495. — (4) DUTOIT et GROBET, *J. Chim. Phys.*, 1921, 19, 324. — (5) P. MONDAIN-MONVAL et R. PARIS, *Bull. Soc. Chim. France*, 1938, 5, 1641. — (6) G. DUPONT, *Traité de Chimie organique* (V. Grignard), 1935, 1, 391. Masson, édit., Paris. — (7) G. DENIGÈS, M. CHELLE et A. LARAT, *Précis de chimie analytique*, 1930, 1, 658. Maloine, Paris. — (8) PISSARJEWSKY, *Z. anorg. Chem.*, 1900, 24, 115. — (9) M. E. RUMPF-NORDMANN, *C. R.*, 1939, 208, 909. — (10) F. RIVENQ, Thèse de doctorat ès sciences physiques, Toulouse, 1942.

(Laboratoire de Chimie minérale
de l'Institut Catholique de Toulouse).

N° 43. — Étude de quelques persels obtenus par action de l'eau oxygénée; par Fernand RIVENQ (5.6.44).

La formation en solution aqueuse des pertungstates, des pertitanates et des peruranates est étudiée par calorimétrie. Les persels obtenus peuvent être formulés : $WO_3 \cdot 2H_2O$; $TiO_2 \cdot H_2O$; $UO_3 \cdot 2H_2O$.

L'eau oxygénée donne avec certains anions des éléments des sous-groupes IV, V, VI et VII de la classification périodique des persels colorés et le plus souvent instables. Dans un mémoire antérieur (3) nous avons étudié les pervanadates, les perchromates et les permolybdates. Dans ce qui suit, nous allons examiner la formation des pertungstates, des pertitanates et des peruranates.

L'isolement de ces composés est très délicat et très problématique du fait de leur instabilité. Aussi nous sommes-nous borné à essayer de déceler leur formation en solution, au moyen d'une méthode calorimétrique simplifiée dont nous avons exposé ailleurs le principe et la marche (3). Il nous suffira donc de rappeler brièvement notre manière d'opérer.

Le calorimètre consiste essentiellement en un vase Dewar dans lequel plonge un thermomètre au 1/50 et un agitateur mécanique. Toutes les deux minutes on verse 1 ou 2 cm³ de réactif A, contenu dans une burette; dans un certain volume de substance réactante B, introduite dans le Dewar. En même temps on note le degré de température marqué par le thermomètre.

Pour traduire graphiquement les résultats, on porte en ordonnées les variations de température (ΔT) et en abscisses les cm³ de réactif A. On obtient ainsi une courbe présentant en général un ou plusieurs points anguleux qui permettent de situer assez exactement la fin des réactions successives.

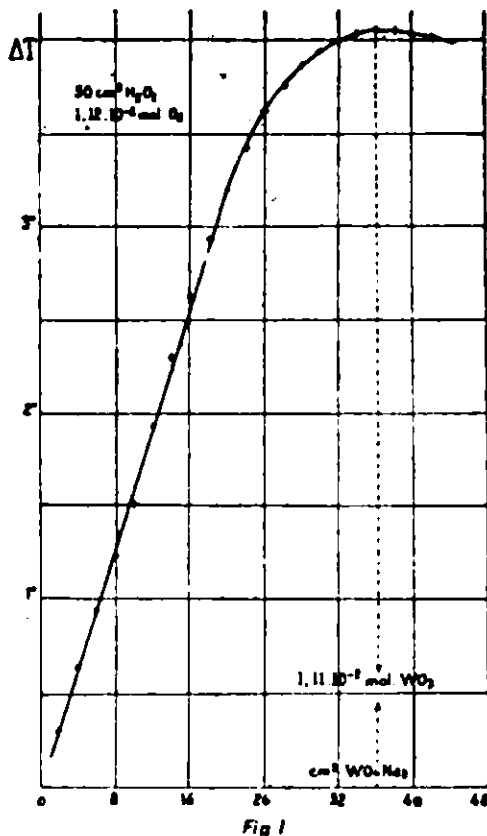
Pertungstates.

Lorsqu'on ait réagir l'eau oxygénée sur une solution de tungstate alcalin, on observe une faible coloration jaune assez stable. Il faut opérer avec une solution neutre, car la réaction n'a pas lieu en milieu basique et en solution acide on précipite l'acide tungstique insoluble dans un excès de réactif.

La solution de tungstate alcalin est obtenue en dissolvant dans l'eau le sel pur WO_3Na . Le tungstène est dosé par le chlorhydrate de benzidine. Le précipité de tungstate de benzidine calciné donne l'anhydride tungstique WO_3 . L'eau oxygénée est dosée par le permanganate.

A titre d'exemple, voici le détail de l'un des essais effectués : dans le Dewar on a introduit 50 cm³ d'une solution d'eau oxygénée (N = 0,90) contenant 1,12.10⁻³ mol O₂.

Dans la burette, on met une solution de WO₃Na, titrant 0,301 mol-lit.



Les résultats sont représentés par la courbe de la figure 1. Le dégagement calorifique est très régulier et la fin de la réaction doit se produire vers le 36^e cm³. On a utilisé alors 1,11.10⁻³ molécules WO₃. La réaction théorique peut donc s'écrire :



Le pertungstate jaune est donc formé par action de 2 molécules d'H₂O₂ sur une molécule de WO₃Na, et il correspond à l'acide WO₄H₂.

Il faut noter ici que l'ordre dans lequel on utilise les réactifs n'est pas indifférent. Dans l'exemple cité plus haut, on verse le tungstate dans l'eau oxygénée. En opérant dans l'ordre inverse, on obtient un dégagement calorifique régulier qui pratiquement ne s'arrête jamais.

Pertitanates.

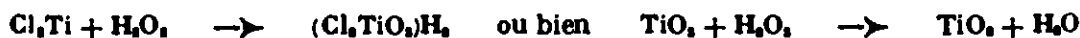
L'eau oxygénée réagissant sur une solution acide de titane tétravalent donne une coloration qui va du jaune au rouge foncé suivant la concentration en titane. Le phénomène est bien connu et utilisé pour le dosage colorimétrique du titane.

Nous avons utilisé soit Cl₂Ti, soit (SO₄)₂Ti en solution chlorhydrique. Ces solutions, qui sont jaunes lorsqu'elles sont concentrées, deviennent incolores par dilution. Nous faisons agir l'eau oxygénée sur la solution incolore. Le titane y est dosé soit par l'ammoniaque, soit par le cupferron. Le précipité calciné laisse dans les deux cas TiO₂.

Les résultats, obtenus par action de l'eau oxygénée, sont identiques que l'on parte du chlorure ou du sulfate de titane. Il nous suffira donc de donner le détail d'une seule expérience.

Nous partons d'une solution contenant 0,233 molécules de Cl₂Ti et 250 cm³ de ClH concentré par litre. On introduit dans le Dewar 100 cm³ de cette solution, ce qui représente : 2,33.10⁻³ mol. de Cl₂Ti.

Dans la burette, on met de l'eau oxygénée (N = 1,76). Les résultats sont représentés par la courbe de la figure 2. La fin de la réaction a lieu manifestement vers le 24^e cm³, ce qui correspond à 2,12.10⁻³ atomes d'oxygène. Les pertitanates se forment donc par action d'une molécule d'eau oxygénée sur une molécule de Cl₂Ti. La réaction peut donc se formuler ainsi :



Nos résultats relatifs soit aux pertitanates, soit aux pertungstates, concordent avec ceux obtenus par une voie différente par M. E. Rump (1) (2).

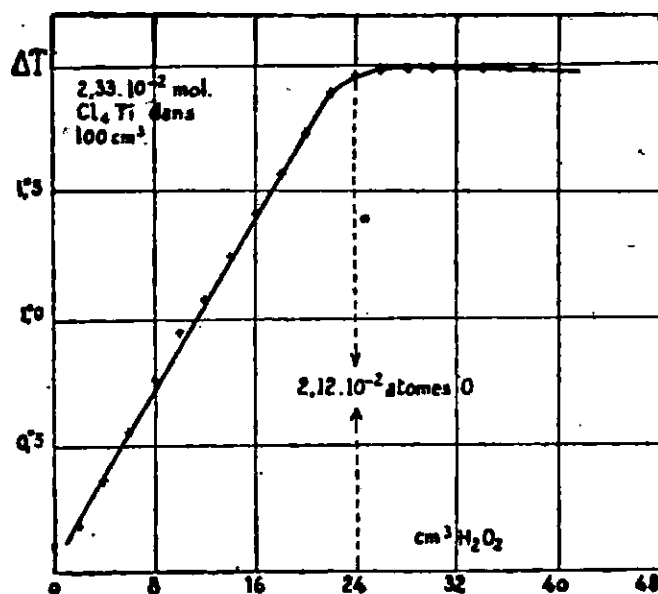


Fig. 2

Peruranates.

Les solutions neutres ou légèrement acides de sels d'uranyle donnent avec l'eau oxygénée un précipité blanc-jaunâtre de peroxyde d'uranium hydraté : $\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. En solution trop acide, l'eau oxygénée n'agit pas et en solution alcaline, la précipitation n'a pas lieu par suite de la formation de peruranates solubles.

Nous partons d'une solution neutre de nitrate d'uranyle $(\text{NO}_3)_2\text{UO}_2$. L'uranium est dosé en le précipitant par l'ammoniaque à l'état d'uranate d'ammonium. La calcination du précipité donne l'oxyde vert U_2O_5 .

A titre d'exemple donnons le détail d'une expérience calorimétrique : dans le Dewar, on a mis 100 cm³ d'une solution de $(\text{NO}_3)_2\text{UO}_2$ contenant $2,37 \cdot 10^{-2}$ molécules.

Dans la burette se trouve de l'eau oxygénée ($N = 2,52$).

Les résultats sont représentés par la courbe de la figure 3.

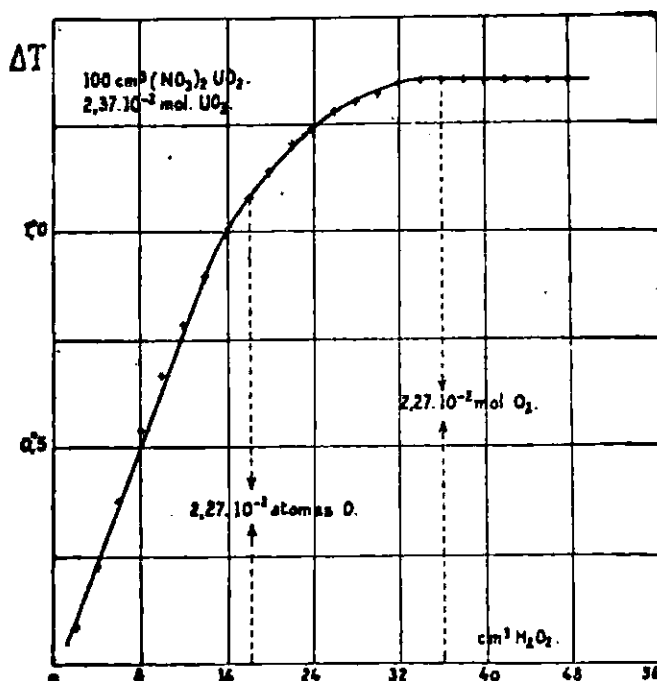
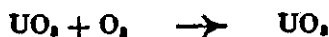


Fig. 3

La fin de la réaction semble avoir lieu vers le 36^e cm³. On a utilisé alors $2,27 \cdot 10^{-2}$ mol. O_2 . On aurait donc la réaction théorique :



ce qui semblerait contredire tout ce qu'on sait déjà sur ce peroxyde qui est unanimement formulé UO_5 . Mais en examinant la courbe de plus près, on voit que jusque vers le $18^\circ \text{ cm}^\circ$ la courbe est une droite accusant un dégagement calorifique très régulier. On a alors utilisé $2,27 \cdot 10^{-6}$ atomes d'oxygène. La première réaction serait donc bien



Le dégagement calorifique qui suit est bien moins important et va en diminuant en tendant vers zéro. Cette deuxième réaction ne serait peut-être qu'une simple association complexe : $\text{UO}_5, \text{H}_2\text{O}_2$.

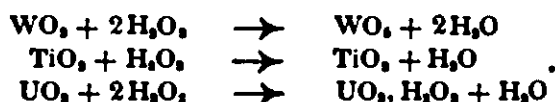
La réaction globale serait donc :



Il eut été intéressant de confirmer ces expériences calorimétriques par des mesures potentiométriques effectuées dans les mêmes conditions, comme nous l'avons fait antérieurement (3) pour les pervanadates, les perchromates et les permolybdates. Mais dans le cas présent nos essais ont été vains. Les variations de potentiel au cours de l'oxydation sont insignifiantes.

Conclusion.

L'étude des pertungstates, des pertitanates et des peruranates par la mesure du dégagement calorifique nous permet d'écrire les réactions théoriques suivantes :



Ici la question se pose de savoir si l'oxydation par l'eau oxygénée provoque une augmentation de valence. Le nom de « persel » donné à ces composés semblerait l'insinuer. Mais beaucoup refusent d'admettre ce point de vue et considèrent ces persels comme des complexes d'addition qu'il faudrait alors écrire : $\text{WO}_5, 2\text{H}_2\text{O}_2$; $\text{TiO}_5, \text{H}_2\text{O}_2$; $\text{UO}_5, 2\text{H}_2\text{O}_2$.

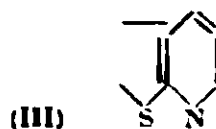
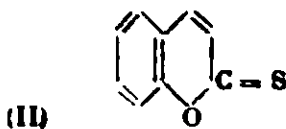
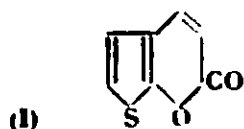
Le débat restera ouvert tant qu'on ne saura pas définir exactement la valence. On commence d'ailleurs à entrevoir qu'il doit y avoir plusieurs types de valence qu'on confond encore sous le même vocable. Peut-être faut-il attribuer la formation des persels à des valences singulières analogues aux valences secondaires invoquées dans la formation des complexes suivant la théorie de Werner.

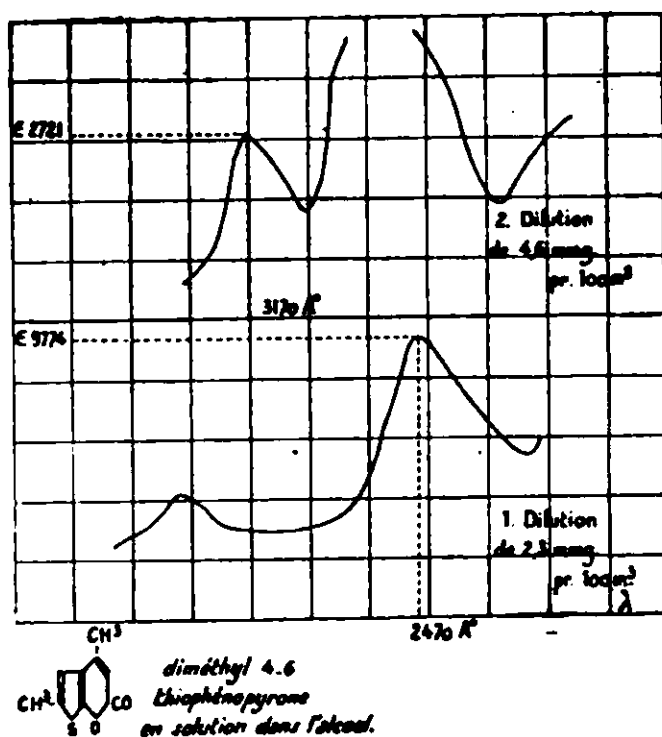
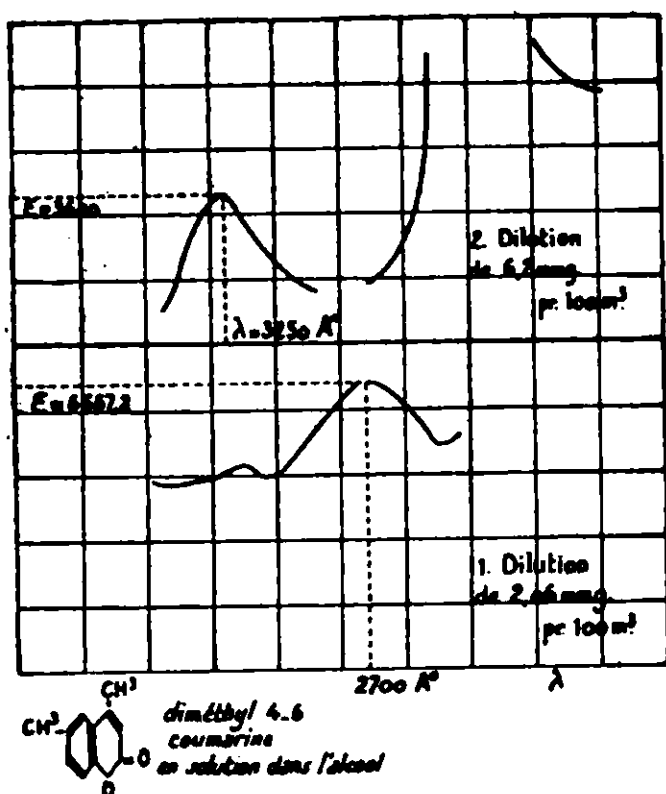
- (1) M. E. RUMPF, *C. R.*, 1941, 212, 485. — (2) M. E. RUMPF, *Ann. Chim.*, 1937, 3, 456. — (3) F. HIVENQ, *Bull. Soc. Chim. France*, 12, 283.

N° 44. — Sur une nouvelle classe de coumarines dérivées du noyau thiophène; par C. MENTZER et M^{lle} D. BILLET (2.11.43).

Les auteurs décrivent la synthèse de la diméthyl-4.6 thiophénopyrone-1.2, premier représentant d'une classe de coumarines dérivées du noyau thiophène.

La dénomination de « coumarines » s'applique à un immense groupe de substances appelées aussi benzopyrones et résultant comme ce nom l'indique de la juxtaposition d'un noyau benzénique et d'un cycle α -pyronique. Plusieurs de ces dérivés possèdent un très grand intérêt biologique que des recherches toutes récentes (1) viennent seulement de préciser, mais que Spaeth avait déjà vaguement pressenti dès 1938 (2). Étant donné cet intérêt et sachant d'autre part que le remplacement du noyau benzénique par l'hétérocycle thiophénique peut parfois exalter l'activité biochimique de certains composés sans modifier sensiblement leurs propriétés physico-chimiques, nous avons entrepris la synthèse d'isostères soufrés des coumarines, du type I, afin d'étudier les relations existant entre leur structure chimique et leur activité biologique. En ce qui concerne la nomenclature de telles substances qui forment une classe de corps entièrement nouveaux, nous avons tout d'abord pensé au terme de « thio-coumarines » mais cette appellation sert déjà à désigner les dérivés du type II, dans lesquels un atome d'oxygène du groupement $-\text{CO}$ est remplacé par du soufre.





PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Acide lévulique. — L'hydrolyse de l'amidon suivant le procédé mentionné dans *Organie Synthesis* (10) ne donnant que de faibles rendements en acide lévulique, nous avons préparé cette substance par une méthode entièrement synthétique (11) consistant à condenser le monochloracétate d'éthyle avec l'acétylacétate d'éthyle sodé; l'acétylsuccinate d'éthyle obtenu est décarboxylé par action de ClH à chaud et conduit ainsi directement à l'acide lévulique.

Le mode opératoire suivant nous a donné les meilleurs résultats :

Dans une solution de 10,9 g de Na dans 175 cm³ d'alcool absolu, introduire 65 g d'acétylacétate d'éthyle; chasser l'alcool sous vide, bien pulvériser le résidu sec et l'additionner aussitôt de 62 g de chloracétate d'éthyle dissous dans son poids de benzène. Chauffer 2 heures au bain-marie au reflux puis chasser le benzène au bain d'huile. Le résidu est versé sur eau glacée et l'acétylsuccinate qui se sépare

est extrait à l'éther. Après lavage, dessiccation et évaporation du solvant, le résidu est rectifié sous vide.

E_b: 145°. Rendement en produit pur : 65 g.

65 cm³ d'acétylsuccinate d'éthyle ainsi obtenus sont additionnés de 130 cm³ d'acide chlorhydrique dilué (17 0/0 en ClH) et portés à l'ébullition, au reflux, jusqu'à cessation du dégagement de CO₂. Le mélange est ensuite rectifié sous vide.

E (18 mm) = 145°-150°. Rendement 25 g.

Thiolenol : se prépare par la méthode de Kues et Paal (7) en opérant de préférence de la façon suivante : on triture dans un mortier 25 g d'acide lévulique et 16,6 de P₂S₅. La masse homogène est introduite dans un ballon relié à un réfrigérant descendant et chauffée progressivement avec une toute petite flamme. Quand, après quelques minutes, la réaction se déclenche brutalement, on arrête tout chauffage, le thiolenol brut distille et après deux rectifications il bout sous 18 mm entre 97° et 105°. Rendement : 3,5 g.

Diméthyl-4.6 thiophénopyrone-1.2, (C₈H₆O₂S). Un mélange de 3,5 g. de thiolenol, et de 2,7 g d'acétylacétate d'éthyle refroidi avec de la glace et agité énergiquement est additionné goutte à goutte de 3,5 cm³ d'acide sulfurique concentré. Le tout est ensuite abandonné 4 jours à la température ordinaire, puis versé sur glace. La masse caoutchouteuse qui précipite est séparée au mieux du liquide surnageant, puis additionnée de quelques centimètres cubes d'alcool absolu qui favorise la cristallisation; une deuxième recristallisation dans l'alcool dilué permet d'obtenir de fines aiguilles blanches fondant à 141°. Rendement 0 g. 30 en produit pur.

Analyse:

S Trouvé 17,34 Calculé 17,77

Absorption ultraviolette : maxima à 2470 Å et à 3170 Å.

Acide β-formylpropionique. — Jusqu'ici ce corps ne pouvait être obtenu qu'en très petites quantités à la fois par chauffage du formylsuccinate d'éthyle avec un excès d'eau en tube scellé à 130° pendant 2 heures (12). Partant de ce procédé, nous sommes arrivés, après quelques essais, à élaborer la technique suivante, qui permet de décarboxyler des quantités relativement importantes de matière première. 50 g de formylsuccinate d'éthyle (E₁: 130°-140°) préparé selon Wislicenus, Boklen et Reuthe (13) sont introduits dans un erlenmeyer de 1.000 cm³ et recouverts de 250 cm³ d'eau distillée. Le mélange est agité énergiquement puis chauffé pendant 3 heures à l'autoclave à 125°. L'acide formé est entièrement dissous dans l'eau; on l'épuise longuement à l'éther et, après évaporation de ce solvant, il reste 12 g d'un liquide épais légèrement coloré en jaune, qui est aussitôt transformé en thiénol sans rectification préalable.

Thiénol C₈H₆OS. — 20 g de P₂S₅ sont pulvérisés finement dans un mortier et additionnés de 30 g d'acide β-formyl-propionique. Le mélange est ensuite introduit dans un ballon muni d'un réfrigérant descendant et chauffé avec une petite flamme; la réaction se passe exactement comme dans le cas du thiolenol et on recueille 10 g de distillat coloré en jaune. Le thiénol est extrait à l'aide d'une solution de soude à 4 0/0 (100 cm³) d'où on le reprécipite en fin de compte par acidification avec de l'acide chlorhydrique; l'huile qui se sépare ainsi et qui donne une magnifique coloration bleue-noire avec le perchlorure de fer, est dissoute dans l'éther; la solution obtenue abandonne après évaporation du solvant un liquide visqueux, jaunâtre, à odeur désagréable que nous n'avons pas pu jusqu'ici faire cristalliser. Rendement : 2 g.

E₁ = 90°-100°. Rendement 2 g.

S Calculé 27,58 S Trouvé 26,72

Un essai de préparation de la méthyl-4 thiophénopyrone-1.2 en partant de 1 g de thiénol par la même technique que celle qui a été décrite à propos du dérivé diméthylé, n'a abouti à aucun produit défini.

(1) STAHMANN, HUEBNER et LINK, *Journ. of biol. Chem.*, 1941, 133, 513; MEUNIER et MENTZER, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1943, 35, 80; R. KUHN, *Die Chemie*, 1943, 55, 288; V. KAULLA, *Klin. Wschr.*, 1943, 33, 205. — (2) SPARTH, *Monatsh. f. Chemie*, 1936, 69, 114. — (3) STEINKOPF et LUTZKENDORF, *Ann.*, 1914, 403, 45. — (4) PECHMANN et DUISERO *Berichte*, 1883, 16, 2127. — (5) FRIES et KLOSTERMANN, *Ber.*, 1906, 39, 874. — (6) C. MENTZER et M^{lle} URBAIN, *Expériences inédites*. — (7) KUES et PAAL, *Berichte*, 1886, 19, 551. — (8) STEINKOPF et THORMANN, *Ann.*, 1939, 540, 1. — (9) STEINKOPF, *Die chemie des Thiophens*, Dresde et Leipzig, 1941. — (10) *Organic. Synthesis IX*, 1929, p. 50. — (11) CONRAD, *Berichte*, 1878, 11, 2177 et RUHEMANN, *Soc.*, 71, p. 830. — (12) WISLICENUS, BOKLEN et REUTHE, *Ann.*, 1908, 363, p. 363. — (13) *Ibid.*, p. 347.

Laboratoire de Recherches des Établissements Roussel.

N° 45. — Perfectionnement, au point de vue de la sensibilité et de la précision, de la méthode de dosage de petites quantités d'arsenic par les papiers réactifs; par M. Alain BERTON (22.2.44).

Nous avons été amenés à doser des petites quantités d'arsenic, de l'ordre de 1 à 20 γ ($\gamma = 0,001$ mg).

La méthode la plus sensible, la plus rapide, et en même temps la plus commode, consiste, on le sait, à produire avec l'hydrogène arsénié gazeux, obtenu par réduction des composés arsenicaux, des taches colorées sur des papiers réactifs.

On emploie principalement des papiers au chlorure mercurique (méthode perfectionnée par Cribier) (1) ou des papiers au nitrate d'argent (2). L'hydrogène arsénié, mélangé à l'hydrogène ayant servi de réducteur à l'état naissant, par action de l'acide sulfurique sur le zinc, passe le long des deux faces d'une bandelette du papier réactif contenu dans un tube. On juge de la quantité d'arsenic par la longueur des taches comparées à une gamme-étalon.

D'autres auteurs reçoivent le courant gazeux perpendiculairement au papier : les taches sont alors circulaires et le dosage se fait par comparaison d'intensités (2).

Nous avons préféré la première méthode comme étant la moins sujette aux erreurs d'appréciation subjectives d'intensités de couleur. Elle est fidèle à $\pm 2 \gamma$, cette erreur pouvant atteindre $\pm 5 \gamma$ pour des taches longues correspondant à des doses d'arsenic plus grandes que 50 γ .

Pour des quantités d'arsenic comprises entre 1 et 20 γ , l'erreur relative est donc de l'ordre de 100/0. Nous avons essayé d'abaisser cette erreur en rendant la méthode plus sensible. Ce perfectionnement présente de l'intérêt en toxicologie. La prise d'essai en est d'autant réduite et les opérations chimiques préliminaires, comme par exemple la minéralisation des substances organiques, sont facilitées.

Truffert (3) a augmenté la sensibilité en employant du papier photographique à noircissement direct (type papier au citrate d'argent). Ainsi, pour 10 γ , la longueur de la tache est de 52 mm, alors qu'elle n'atteint que 15 mm pour des papiers au chlorure mercurique ou au nitrate d'argent (1) et (2). L'allongement important de la tache s'explique par le fait qu'il n'y a qu'une des faces du papier qui soit impressionnée et aussi parce que l'hydrogène arsénié n'agit que superficiellement sur la couche sensible lisse et non en profondeur, comme c'est le cas pour les papiers poreux.

Nous avons pensé utiliser la méthode de Truffert, mais on ne trouve plus maintenant, dans le commerce, des papiers à noircissement direct. Nous nous sommes donc efforcés de mettre au point une autre méthode aussi sensible que celle au papier photographique.

Sur quels facteurs peut-on agir pour augmenter la longueur des taches?

Celle-ci dépend de la quantité d'hydrogène arsénié ou mieux du débit de son courant (temps de contact entre H_2As et la surface active de papier). Mais elle dépend aussi de la quantité d'hydrogène arsénié qui peut être fixée par unité de surface. Plus la bandelette de papier sera étroite, plus la tache sera longue. D'autre part, plus le réactif sera dilué, plus il faudra de papier pour retenir une même quantité d'hydrogène arsénié.

Nous avons donc, d'une part, étudié l'influence de la largeur des bandelettes de papier réactif sur la longueur des taches. Les différents auteurs utilisent généralement des bandelettes de 5 mm de large. Cette valeur ne peut être réduite à moins de 1 mm pour des raisons d'ordre pratique : on ne pourrait en effet découper commodément dans une feuille de papier une bandelette plus étroite et celle-ci serait trop fragile.

L'emploi d'un fil de coton très fin, à la place de la bandelette de papier, nous a donné des résultats très intéressants que nous publierons ultérieurement.

Les variations de la longueur des taches avec la diminution de la largeur des bandelettes de papier ne suivent pas une loi linéaire (voir courbe n° 1). Les allongements obtenus sont intéressants pour des largeurs de 2 mm et de 1 mm.

Nous avons, d'autre part, étudié l'influence de la dilution du réactif, soit Cl_2Hg , soit NO_2Ag , sur la longueur des taches.

Celle-ci varie peu pour des concentrations comprises entre 5 g et 2 g 0/0 de chlorure-mercurique (*). L'allongement ne devient notable que pour des dilutions plus grandes. On est naturellement limité dans ces dernières par le fait que les taches doivent être suffisamment visibles. Cette limite est de 0,5 g de Cl_2Hg 0/0 et de 0,2 g de NO_2Ag 0/0, environ.

(*) Suivant ce procédé, et en utilisant un appareil semblable à celui de Truffert, nous avons obtenu des résultats intéressants avec des bandelettes de papier à dessin « activées » sur une face par du nitrate d'argent et imperméabilisées sur l'autre par de la paraffine.

(*) Ces concentrations représentent la quantité de réactif par 100 g de la solution dans laquelle ont été trempés les papiers (voir la technique p. 6).

Les différents auteurs emploient des solutions à 5 g 0/0.

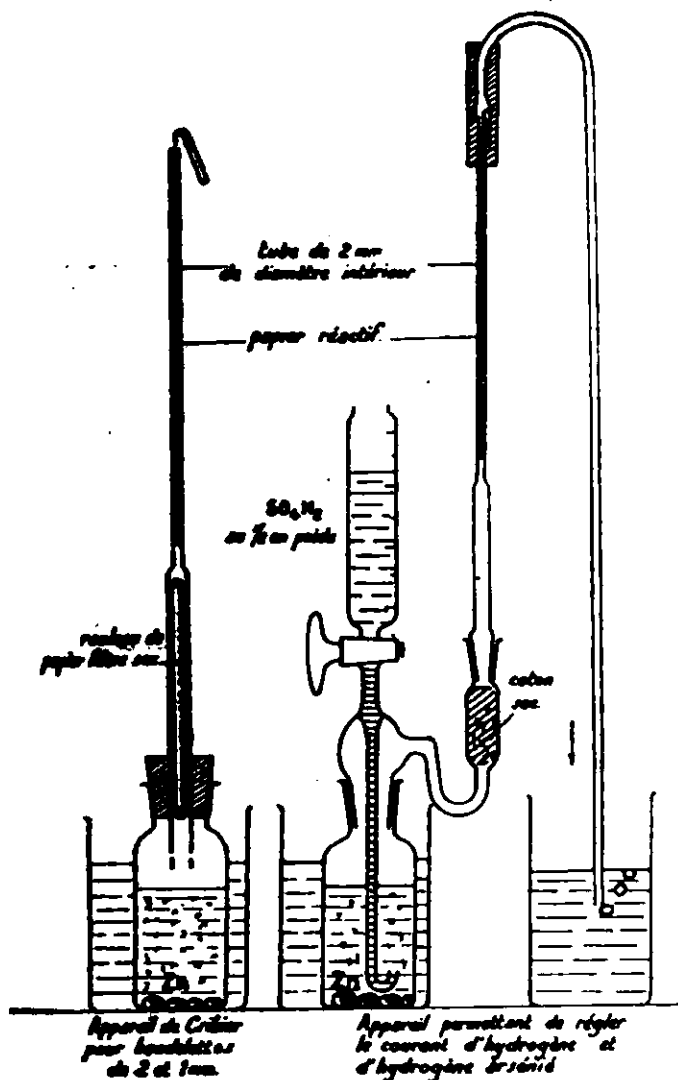
Les extrémités des taches sont plus nettement définies pour les papiers au chlorure mercurique, toutes choses égales par ailleurs. Nous avons donc choisi ce dernier sel qui possède, en plus, l'avantage sur le nitrate d'argent d'être bien moins sensible à la lumière (*).

En employant la méthode de Cribier, qui consiste à mettre en contact avec le zinc la totalité de l'acide sulfurique nécessaire dans un flacon muni d'un tube à dégagement, l'allongement des taches, obtenu par dilution du réactif, n'offre pas d'avantage au point de vue de la précision finale. La limite des taches est en effet trop sensible aux variations de débit gazeux qui peuvent se produire pour une méthode où le dégagement d'hydrogène arsénié et d'hydrogène est rapide.

Il est préférable alors, si l'on s'en tient à l'appareil de Cribier, d'utiliser un papier réactif fixant le plus rapidement possible l'hydrogène arsénié; ce qui est le cas pour des bandelettes imprégnées de chlorure mercurique à 5 g 0/0. L'allongement des taches est obtenu par diminution de la largeur des bandes de papier.

Pour atteindre tous les avantages qu'offre l'allongement des taches par dilution du réactif, il est nécessaire de régulariser le courant gazeux comme dans la technique de l'appareil de Marsh. Les résultats obtenus de cette façon sont les plus précis et les plus fidèles. Le courant gazeux est réglé à une vitesse de dégagement de 1 bulle à la seconde environ, cette vitesse pouvant atteindre 90 bulles à la minute sans influencer sensiblement la longueur des taches.

L'appareil utilisé à cet effet consiste en un flacon possédant un entonnoir à robinet par où l'acide sulfurique peut être introduit goutte à goutte; un deuxième tube sert au dégagement des gaz. Ceux-ci, après avoir léché les faces de la bandelette de papier réactif, se trouvent dirigés, par un tube coudé, dans un récipient rempli d'eau. On peut alors mesurer la vitesse du courant gazeux en comptant le nombre de bulles se dégageant par minute. Nous avons préféré cet appareil à celui de Truffert utilisant un tube à boules placé avant le papier réactif :



(*) Néanmoins nous verrons ultérieurement que les papiers au nitrate d'argent permettent de doser de plus petites quantités d'arsenic; leur emploi est nécessaire pour des doses comprises entre 0,1 et 1 γ .

une certaine quantité d'hydrogène arsénié peut être en effet retenue par le liquide se trouvant dans les boules.

Avec un papier réactif obtenu avec une solution aqueuse de chlorure mercurique à 1 g 0/0 et des bandelettes de 1 mm de large, nous avons pu ainsi doser des quantités d'arsenic comprises entre 1 et 20 γ à $\pm 0,5 \gamma$ près, soit une erreur relative de 2,5 0/0. La précision a donc été améliorée par rapport à celle que nous avons indiquée précédemment pour la méthode classique de Cribier.

Technique et appareils.

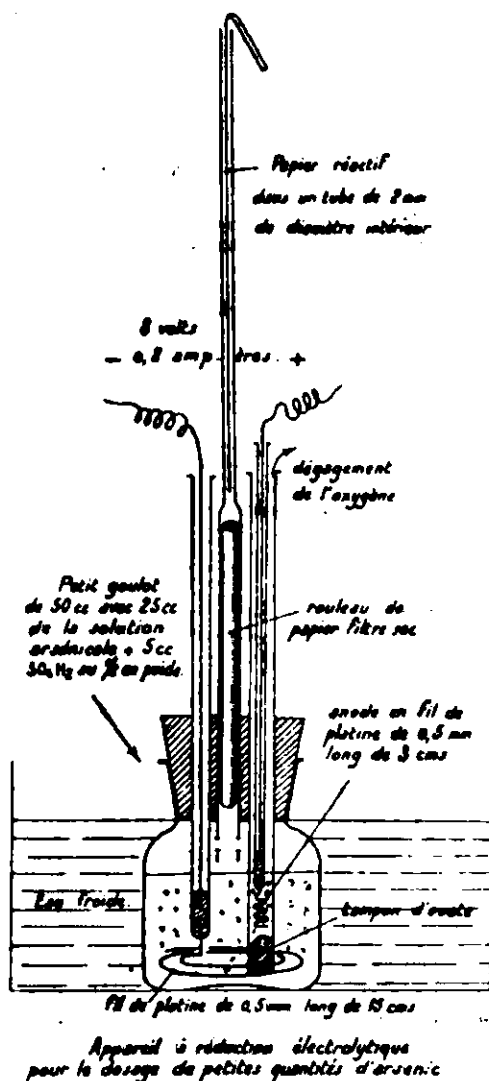
Le papier réactif a été préparé avec du papier à dessin épais de 0,25 mm provenant d'un carnet à croquis n° 1030 Canson et Montgolfier. Chaque feuille, d'un format de 21 $\times$ 14 cm, pesant 2,65 g, a été coupée en deux moitiés suivant sa longueur.

Celle-ci ont été plongées dans une solution de chlorure mercurique ou de nitrate d'argent de concentration déterminée, pendant 10 minutes, à la température ambiante, soit 20° environ.

Ces papiers ont été ensuite tamponnés avec des feuilles de papier-filtre jusqu'à ce qu'on ne voie plus de plages liquides brillantes à leur surface; puis ils ont été mis à sécher à l'abri de la lumière intense en les pendant à un cordeau à l'aide d'une épingle. En suivant cette manière d'opérer, nous avons toujours eu une imprégnation homogène du papier en réactif.

Les bandelettes de papier sont coupées à l'aide d'une lame de rasoir et d'une règle; leur largeur étant indiquée par des repères faits à l'avance avec une plume fine; leur longueur peut atteindre 20 cm dans le cas du dosage de quantité d'arsenic allant jusqu'à 50 γ .

Appareils. — Les croquis donnés ci-dessous indiquent avec suffisamment de clarté la forme des appareils pour qu'il ne soit pas nécessaire de les décrire.



(*) Pour des quantités plus grandes que 20 γ , il est nécessaire d'employer des bandelettes de papier-réactif plus longues (de 20 cm par exemple).

Dans le cas de l'appareil à zinc et acide sulfurique, on pèse 8 g de zinc en pastilles (procédé Bertrand), vendu dans le commerce pour le dosage de l'arsenic. Ce zinc est « activé » en le laissant 10 minutes dans 30 cm³ d'une solution aqueuse contenant 10 gouttes de sulfate de cuivre à 1 0/0. On agite de temps en temps pour rendre homogène la solution. On lave ensuite le zinc, ainsi activé, plusieurs fois à l'eau distillée; puis on le verse dans la solution arsenicale (*) à doser, qui doit être neutre et qui a été préalablement amenée à 35 cm³, avec de l'eau pure, dans le flacon de l'appareil à dégagement.

Le papier réactif étant en place, ainsi que le tampon de coton sec devant arrêter les particules liquides entraînées par les gaz, on verse, à l'aide de l'entonnoir, de l'acide sulfurique au 1/2 en poids, en quantité suffisante pour que le dégagement gazeux se fasse à la vitesse de 1 bulle à la seconde environ (tube coudé à dégagement de 2 mm de diamètre). Quand le dégagement se ralentit, on ajoute de nouveau de l'acide sulfurique jusqu'à atteindre la vitesse de dégagement initiale. On répète ces opérations jusqu'à ce que la tache ait atteint sa longueur maximum. Il suffit généralement de 10 cm³ d'acide sulfurique au 1/2 en poids. L'expérience dure une demi-heure environ pour des quantités d'arsenic comprises entre 5 et 50 μ et 1 heure pour des quantités plus petites.

La bandelette de papier réactif est alors virée et fixée dans une solution d'iodure de potassium à 10 0/0 suivant le procédé indiqué par Cribier; puis elle est lavée et séchée.

Avant de donner les résultats numériques de nos essais, nous devons faire remarquer que la longueur des taches dépend non seulement de la dilution du réactif et de la largeur des bandelettes de papier, mais aussi, comme nous l'avons dit, du débit partiel de l'hydrogène arsénié. Or, ce débit est, d'une part, lié à la quantité de H₂As libéré dans les conditions de l'expérience et, d'autre part, au débit partiel de l'hydrogène, dégagé en même temps, et qui entraîne le gaz arsénié.

La quantité d'hydrogène arsénié libéré dépend de « l'activité » du zinc et des conditions de l'expérience: température et nature des substances composant la solution aqueuse dans laquelle se fait la réduction par l'hydrogène naissant (acide sulfurique, sulfate de zinc formé et sels provenant de la liqueur examinée, par exemple, urine minéralisée). N'oublions pas, en effet, que l'hydrogène arsénié est partiellement soluble dans les solutions aqueuses et que, par suite, une certaine quantité de ce gaz peut être retenue dans la liqueur, malgré le brassage produit par les bulles d'hydrogène.

Certaines substances peuvent, d'autre part, diminuer « l'activité » du zinc, comme d'autres peuvent l'augmenter. Ajoutons que les sels étrangers semblent avoir pour effet de réduire la longueur des taches (Griffon et Buisson).

Le débit de l'hydrogène arsénié ne dépend pas seulement des facteurs précités, mais aussi de la quantité de composés arsénicaux en solution. Les différents chercheurs ont bien noté, en effet, que la longueur et l'intensité des taches atteignent leurs valeurs définitives au bout de 15 minutes pour des quantités d'arsenic supérieures à 10 μ , alors que pour des doses inférieures, ce temps peut atteindre 1 heure.

Le débit partiel de l'hydrogène dépend de la concentration de l'acide sulfurique et de la quantité, ou mieux de la surface du zinc employé, de l'activité de ce dernier et aussi de la section du tube de dégagement.

Pour montrer l'influence de l'activité du zinc, nous donnerons l'exemple d'un zinc vendu commercialement pour les dosages d'arsenic. Ce zinc ne présentait pas le phénomène de passivité en présence d'acide sulfurique et le dégagement d'hydrogène qu'il produisait, dans les conditions habituelles d'un dosage d'arsenic dans l'urine par la méthode de Cribier-Griffon-Guissou, était tellement tumultueux que la mousse formée jaillissait par le tube à dégagement.

D'autre part, en régularisant cette « suractivité » par additions progressives d'acide sulfurique, comme dans la technique de l'appareil de Marsh, la longueur de la tache était deux fois moindre que celle obtenue dans les mêmes conditions avec un zinc plus pur.

Faisons remarquer d'ailleurs, avec Griffon et Buisson, que les longueurs des taches-étalons, obtenues par différents auteurs employant la méthode de Cribier, ne sont pas superposables.

Malgré qu'elle soit à la merci des variations d'un si grand nombre de facteurs, la méthode de dosage de l'arsenic, utilisant des papiers réactifs, garde néanmoins toute sa valeur tant que les comparaisons avec l'échelle-étalon se font dans des conditions aussi identiques que possible: même appareil, même zinc provenant d'un même lot, activation (Pt, Ag ou Cu) de ce zinc conduite de la même façon, même acide sulfurique, même papier réactif, température constante, solutions étalons ayant autant que possible les mêmes caractéristiques que les solutions étudiées, par exemple, dans le cas de dosage d'arsenic dans les urines, ayant une composition sensiblement identique à celle d'une solution d'urine normale, après minéralisation;

(*) Dans le cas des substances organiques, cette solution est obtenue à partir des produits de minéralisation de ces dernières. Nous donnerons par la suite notre manière d'opérer.

à cet effet, on prend une urine normale à laquelle on ajoute des quantités connues d'arsenic).

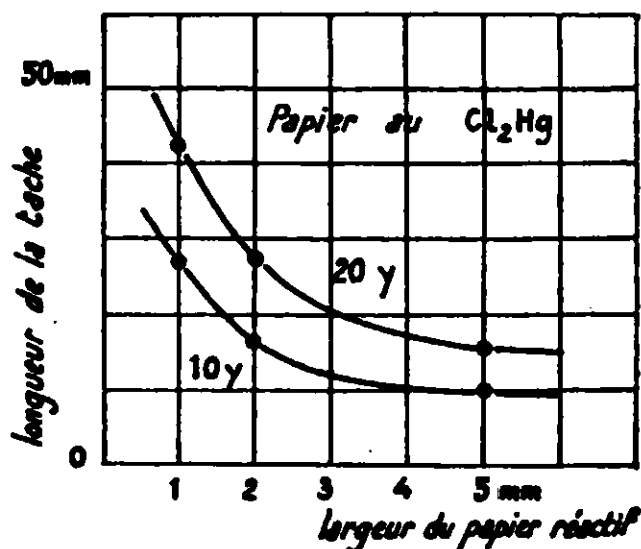
En conséquence, les résultats que nous donnons ne sont valables, d'une façon absolue, que pour nos conditions opératoires propres; mais les résultats de principe — à savoir allongement des taches et sensibilisation de la méthode — restent acquis.

Nous publierons ultérieurement les détails de nos méthodes appliquées au dosage de petites quantités d'arsenic dans les urines, les matières fécales, les cheveux et les ongles.

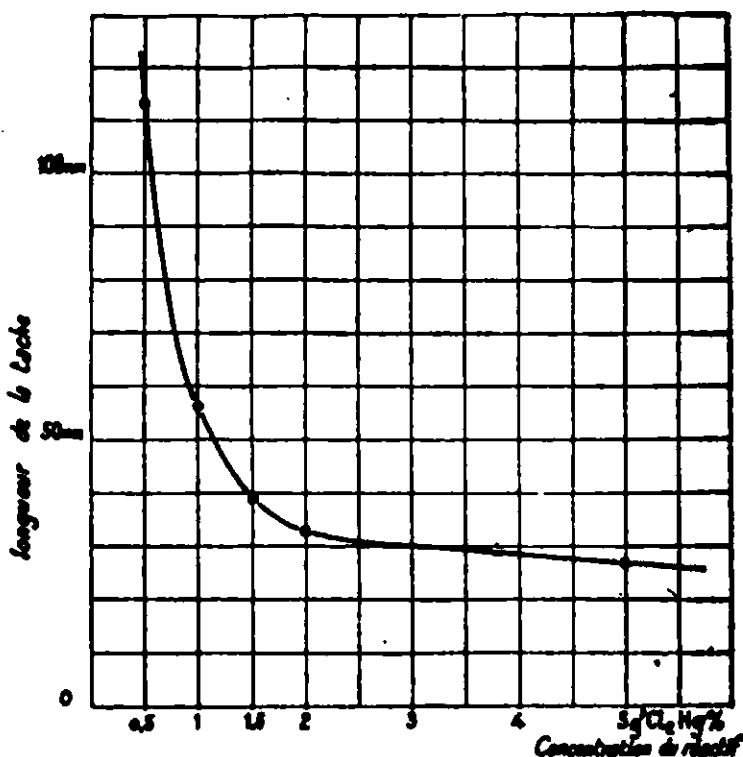
Influence de la largeur des bandelettes de papier-réactif sur la longueur des taches (courbe n° 1):

(Chlorure mercurique 5 g 0/0).

	10 γ	20 γ
Largeur 5 mm	10 mm	14 mm
Largeur 2 mm	16 mm	27,5 mm
Largeur 1 mm	27 mm	42 mm



Courbe N°1.



Courbe N°2

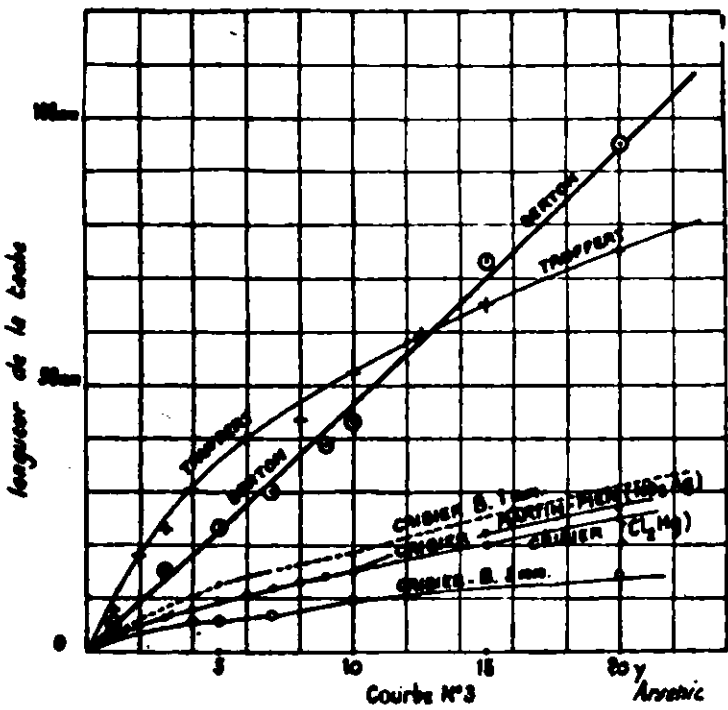
Influence de la dilution du réactif sur la longueur des laches (courbe n° 2) :

(Chlorure mercurique; largeur des bandelettes: 1 mm; zinc P) Cl_2Hg .

	5 γ	10 γ	20 γ
5 g 0/0	13 mm	27 mm	42 mm
2 g 0/0		32 mm	53,5 mm
1,5 g 0/0	22,5 mm	39 mm	61 mm
1,0 g 0/0		56,5 mm	100 mm
0,5 g 0/0	11 mm	113 mm	
	(1 γ)		

Longueur des laches obtenues par différentes méthodes (courbes 3 et 4):

	20 γ	15 γ	10 γ	5 γ
Berton. Papier au Cl_2Hg 1 g 0/0; 1 mm de large; $\text{Zn} + \text{SO}_4\text{H}_2$ courant gazeux régularisé.....	96 mm	72,5 mm	43,5 mm	23 mm
Truffert. Papier photographique à noircissement direct; 5 mm de large $\text{Zn} + \text{SO}_4\text{H}_2$	75 mm	65 mm	52 mm	35 mm
Berton. Papier au Cl_2Hg 1 g 0/0; 1 mm de large; réduction électrolytique.....	99 mm	70 mm	55 mm	21 mm
Cribler. Papier au Cl_2Hg 5 g 0/0; 5 mm; $\text{Zn} + \text{SO}_4\text{H}_2$	26 mm	22 mm	15 mm	9 mm
Martin. Papier au NO_3Ag 5 g 0/0; et Pien. 5 mm de large; $\text{Zn} + \text{SO}_4\text{H}_2$	24 mm	20 mm	15 mm	10 mm



Papier au chlorure mercurique 1 g 0/0; 1 mm de large; $\text{Zn} + \text{SO}_4\text{H}_2$; courant gazeux régularisé (courbe 3):

20 γ	97-95 mm	96 mm	7 γ	30-27 mm	28,5 mm
15 γ	72-73 mm	72,5 mm	5 γ	24-22 mm	23 mm
10 γ	44-43 mm	43,5 mm	3 γ	14-16 mm	15 mm
9 γ	40-39 mm	39,5 mm	1 γ	6-6 mm	6 mm

Papier au chlorure mercurique 1 g 0/0; 1 mm de large; réduction électrolytique (courbe 4):

20 γ	101-98 mm	99 mm	8 γ	46-52 mm	49 mm
20 γ	98-97 mm	97,5 mm	7 γ	38-39 mm	38,5 mm
15 γ	68-72 mm	70 mm	5 γ	20-21 mm	20,5 mm
10 γ	54-55 mm	55,5 mm	2 γ	5-5 mm	5 mm

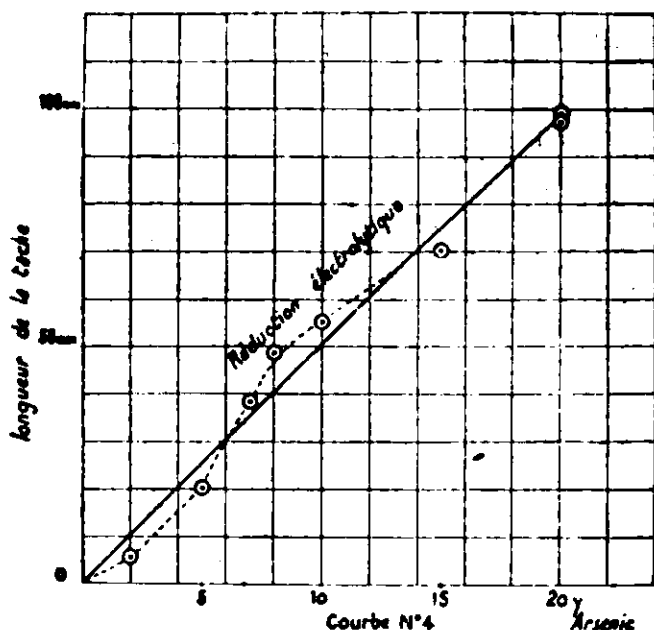
Papier au chlorure mercurique 5 g 0/0; 5 mm de large. Zn + SO_4H_2 ; méthode de Cribier (courbes 3 et 4):

A. —	1 γ	3,5-2 mm	2,7 mm
	4 γ	7-4 mm	5,5 mm
	5 γ	4-7 mm	5,5 mm
	7 γ	5,5-6 mm	5,7 mm
	10 γ	10,5-9 mm	9,7 mm
	30 γ	19-17 mm	17,0 mm
	50 γ	30-31 mm	30,5 mm

B. —	10 γ	10-10 mm	10 mm
	20 γ	14-14 mm	14 mm
	30 γ	16-15 mm	15,5 mm
	40 γ	20-21 mm	20,5 mm
	50 γ	27-18 mm	22,5 mm
	60 γ	29-21 mm	25 mm
	70 γ	35-31 mm	33 mm
	80 γ	36-33 mm	34,5 mm
	90 γ	38-39 mm	38 mm
	100 γ	40-41 mm	40,5 mm

A. — Comme pour tous nos autres essais : papier à dessin d'un carnet à croquis n° 1030 Canson et Montgolfier; épaisseur 0,25 mm; poids 1 g 100 cm².

B. — Papier Whatman 1982, à grain fid; épaisseur 0,25 mm; poids 2 g 100 cm².



Conclusions. — Nos conclusions pratiques, après nos essais pour rendre plus sensible la méthode de dosage de petites quantités d'arsenic, en utilisant le papier réactif au chlorure mercurique, sont les suivantes :

Si l'on emploie la méthode de Cribier, qui nécessite le minimum de surveillance, il faut simplement réduire la largeur des bandelettes de papier à 2 et même 1 mm, la concentration en chlorure mercurique restant de 5 g 0/0. Dans ces conditions, les résultats obtenus sont fidèles et précis à $\pm 2 \gamma$ près pour des quantités d'arsenic comprises entre 1 et 20 γ .

Si l'on veut faire jouer la dilution du chlorure mercurique imprégnant les bandelettes de papier réactif, pour rendre encore plus sensible la méthode, les taches obtenues sont étalées, mal définies et trop sujettes aux moindres fluctuations du débit gazeux rapide. Il faut alors ralentir et régulariser ce dernier en employant un appareil semblable à celui qui est indiqué dans la méthode classique de Marsh. On atteint ainsi, avec un papier large de 1 mm, à 1 g 0/0 de chlorure mercurique, la sensibilité et la précision maxima : $\pm 0,5 \gamma$.

Ajoutons que l'on peut aussi employer, dans ce cas, la réduction par l'hydrogène naissant obtenu, non plus par action de l'acide sulfurique sur le zinc, mais par voie électrolytique. Nous avons en effet essayé de nous libérer des différences d'activité du zinc qui existent pour des pastilles provenant de divers lots, en utilisant la méthode de réduction électrolytique indiquée par quelques auteurs (4), à la seule différence qu'au lieu de décomposer par la chaleur, en arsenic métallique, l'hydrogène arsénié, nous l'avons fixé sur un papier au chlorure mercurique.

Les résultats que nous avons obtenus à l'aide de l'appareil dont nous donnons ci-dessus le schéma, se sont révélés fidèles et précis à $\pm 1 \gamma$ près pour des quantités d'arsenic comprises entre 1 et 20 γ . La précision est donc sensiblement la même que dans le cas de la réduction par le zinc et l'acide sulfurique.

Remarquons néanmoins que la méthode est plus compliquée, on doit en effet réduire les arsénates en arsénites par l'anhydride sulfureux qu'il faut éliminer ensuite par ébullition. Les arsénates ne sont pas réduits en hydrogène arsénié par l'hydrogène naissant électrolytique.

En résumé, nous avons rendu plus sensible et plus précise la méthode de dosage

les petites quantités d'arsenic utilisant des papiers au chlorure mercurique ou au nitrate d'argent. Ces sels fixent, on le sait, sous la forme de taches plus ou moins longues, sur des bandelettes de papier réactif, l'hydrogène arsénié produit par réduction des substances arsénicales au moyen du zinc et de l'acide sulfurique.

L'accroissement de la sensibilité et de la précision a été obtenu en allongeant les taches par dilution du réactif et par diminution de la largeur des bandelettes de papier. On a même remplacé ces dernières par un fil de coton très fin.

Pour atteindre les résultats les plus précis, il est nécessaire de régler, comme dans l'appareil de Marsh, à une vitesse donnée, le dégagement d'hydrogène et d'hydrogène arsénié. C'est ainsi que nous avons pu doser, avec un papier de 1 g 0/0 de chlorure mercurique et de 1 mm de large, des quantités d'arsenic comprises entre 1 et 50 γ $\pm$ 0,5 γ près.

Nous avons aussi obtenu des résultats comparables en employant un appareil à réduction électrolytique.

(1) CRIBIER. Thèse de doctorat en pharmacie. Paris, 1921. — (2) MARTIN et PIEN, *Bull. Soc. Chim.*, 1930, 47, 646. — (3) TRUPPERT, *Ann. Fals. Fraudes*, 1938, 31, 850; *Arch. Méd. Profess.*, 1938, 1, 221. — (4) THORPE, *Chem. News*, 1903, 2, 7; STUBBS, d'après BRUNO, *Ann. Fals. Fraudes*, 1918, 11, 88; KOLBSLOWSKY et PENNER, *Mikrochem.*, 1936, 19, 89.

N° 46. — Recherches sur les propriétés des halogénures d'alcyle en solution. II. Réaction avec les sels d'argent et de mercure en solution aqueuse et dissociation ionique; par M. E. GAND (3.4.44).

La réaction entre l'iodure d'éthyle et le nitrate d'argent en solution aqueuse à la température ordinaire fournit de l'iodure d'argent, du nitrate d'éthyle, de l'acide nitrique et de l'alcool éthylique. Elle est approximativement monomoléculaire et la durée de demi-réaction est de l'ordre de 20 minutes à 18° C. Les sels mercurieux et mercuriques — sauf le cyanure et le chlorure mercuriques — réagissent également selon une réaction progressive. L'hypothèse d'une dissociation ionique partielle de l'ester dissous en ions $C_2H_5^+$ et I^- , par passage lent de la covalence à l'électrovalence, rend bien compte des faits observés.

Dans une précédente communication (1) j'ai montré que la réaction en solution aqueuse à la température ordinaire entre les iodures d'alcyle et les sels d'argent n'était pas une conséquence de l'hydrolyse comme on l'affirme communément. Dans la présente note je me propose de présenter l'étude détaillée de la réaction entre C_2H_5I et NO_3Ag et celle des iodures d'alcyle avec les sels de mercure, et de montrer comment l'hypothèse d'une dissociation ionique progressive de l'ester dissous rend bien compte de tous les faits observés.

1. Réaction entre C_2H_5I et NO_3Ag en solution aqueuse à la température ordinaire.

Étude qualitative. — Un excès d'une solution aqueuse de nitrate d'argent est versé dans une solution aqueuse fraîche d'iodure d'éthyle. Le mélange est abandonné à l'obscurité, en flacon bouché, pendant 5 heures, puis il est soumis à une distillation fractionnée. J'obtiens une très petite quantité de nitrate d'éthyle (0,2 cm³ pour un litre de solution saturée de C_2H_5I) et un mélange d'eau et d'alcool. Je n'ai pas trouvé d'oxyde d'éthyle, ni d'acide acétique et j'ai constaté la disparition complète de l'iodure d'éthyle.

Pour la recherche de l'ion nitrique, j'opère avec excès d'iodure d'éthyle. Lorsqu'au bout de quelques heures la mixture ne contient plus de nitrate d'argent, l'excès d'iodure d'éthyle et de nitrate d'éthyle formé sont chassés par ébullition rapide sous vide. La liqueur, filtrée, neutralisée et concentrée a les propriétés de l'ion NO_3 .

Donc, en solution aqueuse à la température ordinaire, la réaction entre l'iodure d'éthyle et le nitrate d'argent fournit l'iodure d'argent, le nitrate d'éthyle, l'alcool éthylique et l'acide nitrique.

II. Étude quantitative. — Pour éviter les pertes qui peuvent être relativement considérables, j'opère comme suit :

L'iodure d'éthyle est pesé en ampoule scellée. L'ampoule est introduite dans une fiole bouchée à l'émeri contenant une solution aqueuse de nitrate d'argent de volume et de concentration connus et, après bouchage, brisée par une vive agitation. La fiole, qui doit avoir un volume peu supérieur à celui de la solution, est placée à l'obscurité et agitée mécaniquement pendant cinq heures. L'iodure d'argent est dosé par pesée (après destruction du NO_3AgI éventuel) parce que le dosage de l'excès d'argent par la méthode de Volhard présente l'inconvénient de ne pas renseigner sur la destination de l'argent et de l'iode entrés en combinaison. Le nitrate d'éthyle est également dosé par pesée après extraction par distillation et condensation à basse température. Les tableaux I et II donnent quelques résultats d'où l'on peut conclure :

1° En fin de réaction la totalité de l'iode est précipitée à l'état d'iodure d'argent et il n'y a pas de complexe dissimulant une partie de cet halogène;

2° La concentration de l'acide produit est toujours inférieure à la concentration initiale de l'ester. Cependant le rapport acide-ester est peu inférieur à un et d'autant moins que la concentration de l'ester est plus faible et la température plus élevée.

3° En fin de réaction, les ions NO_3 , du nitrate d'argent utilisé qui ne se retrouvent pas dans l'acide produit, se retrouvent intégralement dans le nitrate d'éthyle.

4° En fin de réaction les concentrations de l'acide et de l'alcool produits sont égales.

III. *Etude cinétique.* — 1° *Réaction libérant l'iode.* — La détermination directe de la concentration initiale de l'ester est impossible à cause de sa grande volatilité et de sa faible solubilité qui interdisent aussi l'emploi de pipettes, burettes, au débouchage et tout transvasement. La vitesse relativement grande de la réaction ne permet pas de doser l'iode et l'acidité sans avoir au préalable arrêté la réaction à un instant précis. Les erreurs qui peuvent résulter de l'inobservation de ces conditions peuvent dépasser 20 0/0 et rendre illusoire la mesure du coefficient d vitesse. Voici comment j'ai opéré :

La réaction a lieu dans un ballon de 1.200 cm^3 placé dans un thermostat. On introduit la solution d'ester de volume déterminé mais de concentration inconnue. Lorsque l'équilibre thermique est réalisé on ajoute un volume connu d'une solution

TABLEAU I.

Dosage, en fin de réaction, de l'iode précipité et de l'acide libéré par la réaction des iodures d'éthyle et de *n*-propyle sur le nitrate d'argent en solutions aqueuses.

Température (± 0.1)	Nombre de molécules g d'ester au litre	Nombre de molécules g d'iodure d'argent précipité	Acidité produite en ion g au litre	Rapport acide-ester
	1° $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$			
13° C	0,04860	0,0484	0,04161	0,86
—	0,00600	0,0058	0,00548	0,91
15°	0,01223	0,0121	0,01127	0,92
—	0,00564	0,0056	0,00554	0,98
18°	0,09488	0,0948	0,08052	0,85
—	0,06388	0,0637	0,05564	0,87
—	0,05001	0,0500	0,04432	0,88
—	0,01908	0,0190	0,01719	0,94
20°	0,07310		0,06740	0,92
—	0,05560		0,05154	0,92
—	0,02540		0,02413	0,95
—	0,01705		0,01655	0,97
	2° $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$			
18°	0,00581	0,0058	0,00515	0,89
—	0,00482	0,0047	0,00446	0,93

TABLEAU II.

Acide nitrique et nitrate d'éthyle produits par la réaction de l'iodure d'éthyle sur le nitrate d'argent en solution aqueuse à 14° C (± 0.1).

Nombre de molécules g d'iodure d'éthyle au litre	$a = \frac{\text{ac. nitr.}}{\text{iod. éthyl.}}$	$b = \frac{\text{nitr. éthyl.}}{\text{iod. éthyl.}}$	$a + b$
0,02910	0,843	0,135	0,978
0,08357	0,855	0,132	0,987

titrée de nitrate d'argent, on bouche, agite et note l'heure. Pour procéder aux prélèvements destinés aux dosages successifs on provoque une compression qui refoule dans une capacité jaugée de 50 cm^3 une portion de la liqueur. Elle est immédiatement évacuée dans une fiole contenant un volume donné d'une solution titrée d'iodure de potassium qui arrête aussitôt la réaction par précipitation totale de l'argent. Les temps sont ainsi connus à une fraction de minute près. On chasse l'ester par ébullition sous vide et on dose ensuite par la méthode de Volhard. On procède à huit prélèvement en 150 minutes. Au bout de cinq heures on en effectue un neuvième dont le dosage permet de calculer la concentration initiale en ester parce qu'à ce moment la réaction est terminée. S'il y a au début excès d'ester le dernier prélèvement est reçu en vase clos dans un excès de nitrate d'argent. On laisse en contact pendant cinq nouvelles heures au bout desquelles on dose comme ci-dessus.

En supposant la réaction monomoléculaire et sans faire aucune hypothèse supplémentaire, c'est-à-dire en prenant $k = \frac{2,303}{t} \log \frac{a}{a-x}$ (a et x étant les concentrations aux temps 0 et t) on obtient pour ce coefficient des valeurs assez concordantes tandis qu'il n'en est pas de même si l'on suppose la réaction bimoléculaire. En première approximation on peut donc considérer la réaction libérant l'iode comme monomoléculaire et dépourvue d'effets catalytiques. La durée de demi-réaction est de l'ordre de 20 minutes à la température ordinaire. La réaction est donc pratiquement terminée en 160 minutes. Le coefficient de vitesse varie légèrement avec la concentration initiale de l'ester mais semble indépendant de celle du sel d'argent. Le tableau III donne quelques résultats.

TABLEAU III.

Valeurs du coefficient de vitesse de la réaction libérant l'iode (C_2H_5I et NO_3Ag en solution aqueuse à 18° C.)

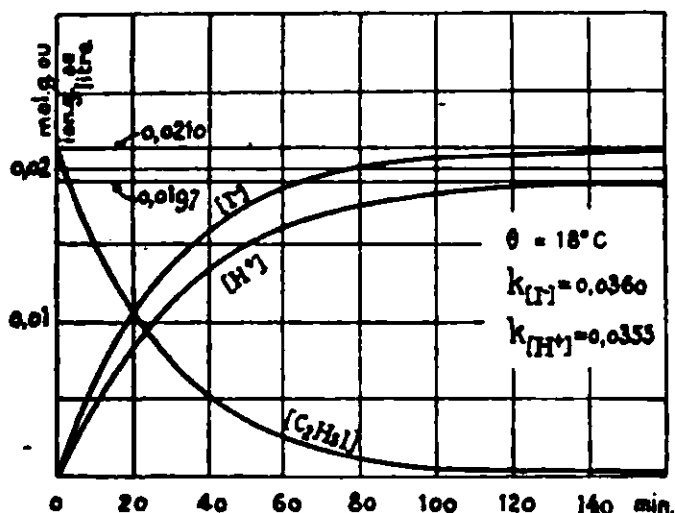
Concentrations initiales en molécules g au litre		Valeurs de k	Temps de demi-réaction en minutes
en C_2H_5I	en NO_3Ag		
0,0225	0,0822	0,0369	19
0,01006	0,0570	0,0330	—
0,00770	0,0412	0,0304	—
0,00538	0,0292	0,0290	23,6

2° Réaction libérant l'acide. — On opère de même pour déterminer l'acidité. Le dosage est fait par neutralisation. Le coefficient de vitesse est approximativement le même que celui de la réaction libérant l'iode. Exemples :

$$k = 0,0304 \text{ pour l'iode et } k' = 0,0291 \text{ pour l'acidité}$$

$$0,0360 \quad \quad \quad 0,0355$$

Au cours de la réaction la concentration des ions hydrogène est constamment inférieure à celle des ions iode. En conséquence, les calculs du coefficient de vitesse de la réaction libérant l'acide ont été faits en prenant comme concentration maximum de l'acidité celle qui est obtenue au bout de cinq heures et qui est inférieure à la concentration initiale de l'iodure d'alcyle utilisé. L'acidité libérée ensuite provient en effet de l'hydrolyse du nitrate d'éthyle et non de la réaction sur le sel d'argent. L'acidité fournie au cours des cinq premières heures par l'hydrolyse de C_2H_5I et $NO_3C_2H_5$, étant pratiquement nulle, la réaction avec le sel d'argent produit seulement mais intégralement l'acidité obtenue au bout de ce temps.



IV. Réaction avec les sels de mercure en solution aqueuse. — J'ai étudié la réaction avec les sels mercurieux et mercuriques. Elle se produit facilement à froid avec les iodures de méthyle, d'éthyle et de n -propyle. Elle réussit moins bien, surtout dans le cas des sels mercuriques, avec l'iodure de n -butyle qui est très peu soluble. Tous les sels mercurieux et mercuriques solubles réagissent à l'exception du cyanure mercurique qui ne réagit pas et du chlorure mercurique qui réagit à peine.

Dans tous les cas le précipité commence à apparaître une demi-minute à une minute après le mélange des deux réactifs. Il devient très vite abondant puis se

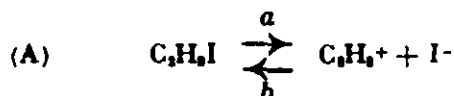
rassemble en quelques minutes. La vitesse avec laquelle le précipité évolue à partir du moment où il a commencé à se manifester est d'ailleurs plus grande dans le cas des sels mercurieux que dans celui des sels mercuriques. De toute façon, le précipité apparaît plus tard que dans les réactions avec les sels d'argent, mais il évolue ensuite beaucoup plus vite. Les divers iodures d'alcoyle donnent dans les solutions mercuriques des précipités ayant même aspect et même coloration rouge vif, très voisine de celle de l'iodure mercurique, mais cependant moins éclatante.

Par contre, les précipités obtenus dans les solutions des sels mercurieux diffèrent sensiblement entre eux et surtout ne ressemblent pas au précipité jaune verdâtre que donne l'iodure de potassium. Ils sont jaune orangé plus ou moins foncé selon l'iodure d'alcoyle utilisé. La coloration du précipité et la forme des cristaux sont caractéristiques de l'iodure d'alcoyle. Je me réserve de revenir ultérieurement sur cette question, mais pour le moment, et sans faire aucune hypothèse sur la nature de ces précipités, on peut présumer que les différences proviennent des différences des concentrations initiales et des vitesses des réactions. Il y avait donc intérêt à voir ce que donnerait le mélange progressif d'une solution très étendue de IK et d'une solution étendue d'un sel mercurieux.

Effectivement, si l'on verse lentement une solution 0,005 N environ de IK dans une solution 0,1 N de nitrate mercurieux on obtient un précipité jaune, légèrement orangé qui ressemble à ceux que donnent les iodures d'alcoyle. Comme dans le cas de ceux-ci le précipité n'apparaît pas immédiatement mais seulement lorsqu'on a versé plusieurs cm³ et son opacité croît ensuite rapidement. Une solution très étendue de IK ajoutée lentement semble donc réagir exactement comme une solution d'iodure d'alcoyle. On peut également obtenir un précipité progressif et ayant finalement la même coloration jaune orangé en hydrolysant à chaud quelques cristaux de nitrate mercurieux dans une solution très étendue d'iodure de potassium. Enfin j'ai observé qu'aucun sel mercurieux ou mercurique ne réagit en solution alcoolique.

V. *Hypothèse de l'ionisation des iodures d'alcoyle en solution aqueuse.* — J'ai déjà montré (1) que les faits précédents ne peuvent pas s'expliquer par l'hydrolyse de l'ester dissous, ni par une réaction d'échange entre l'ester et le sel d'argent et que les ions de l'eau participent nécessairement à la réaction. J'ai montré ailleurs (2) qu'aucune des hypothèses, plus ou moins complexes, qui ont été proposées pour expliquer les réactions à sec et en solutions organiques entre les iodures d'alcoyle et les sels d'argent, les éthylates et phénates, l'hyposulfite et le sulfite de sodium, les amines, etc., ne convenaient pas au cas de C₂H₅I et NO₃Ag en solution aqueuse. Par contre, l'hypothèse d'une dissociation ionique progressive de l'ester dissous rend bien compte de tous les faits que j'ai observés.

Supposons que l'iodure d'éthyle s'ionise très faiblement en ions C₂H₅⁺ et I⁻ selon l'équilibre :



Dans une solution aqueuse contenant de l'iodure d'éthyle et du nitrate d'argent, les ions présents sont C₂H₅⁺, I⁻, NO₃⁻, Ag⁺, H⁺ et OH⁻. Posons :

$$[C_2H_5^+] \times [I^-] = K_1, \quad [Ag^+] \times [I^-] = K_2, \quad [C_2H_5^+] \times [NO_3^-] = K_3, \quad [C_2H_5^+] \times [OH^-] = K_4, \\ [H^+] \times [OH^-] = K_5$$

1° Les ions I⁻ libérés par (A) précipitent dès que K₂ atteint la valeur du produit de solubilité de AgI. (On conçoit que le précipité ne soit pas instantanément visible s'il est d'abord colloïdal.) D'ailleurs, si l'on verse goutte à goutte une solution très étendue de IK, par exemple 0,001 N, dans une solution étendue de NO₃Ag par exemple 0,1 N, on constate qu'il ne se produit d'abord aucun précipité, puis un louche apparaît après une cinquantaine de gouttes et, à partir de ce moment, l'opacité croît progressivement. Les apparences sont donc les mêmes qu'au cours de la réaction entre la même solution de NO₃Ag et une solution de C₂H₅I. J'ai observé en outre que l'iodure d'argent est soluble dans les solutions de nitrate d'argent. Je reviendrai ultérieurement sur ce point;

2° A partir de ce moment la concentration des ions I⁻ est extrêmement petite puisque celle des ions Ag⁺ est relativement grande. La réaction (A) reprend libérant des ions C₂H₅⁺ dont la concentration croît. Le produit de solubilité de l'alcool est extrêmement faible. Il est probable que celui du nitrate d'éthyle est aussi très petit. Les produits K₃ et K₄ atteignent donc rapidement leurs valeurs maxima et à partir de ce moment, il se forme de l'alcool et du nitrate d'éthyle et davantage de celui-là que de celui-ci, car il est vraisemblable que K₃ est plus petit que K₄;

3° Les produits K₁, K₃ et K₄ ont un facteur commun, C₂H₅⁺ et les produits

K_1 et K_2 ont un autre facteur commun, OH^- . Il est donc possible que les proportions d'alcool et de nitrate d'éthyle varient avec les concentrations initiales;

4° La production d'alcool se faisant au dépens des ions OH^- de l'eau, la liqueur devient acide et la concentration des ions H^+ est constamment égale à celle de l'alcool;

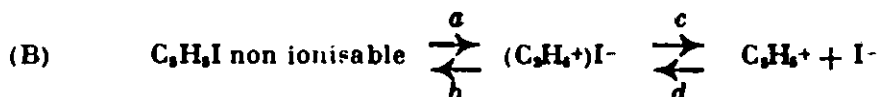
5° La réaction (A) étant monomoléculaire et les autres réactions étant instantanées, l'hypothèse s'accorde avec mes constatations cinétiques qui donnent la constante de vitesse de (A).

6° On comprend pourquoi la production d'acide est aussi, en apparence, une réaction de premier ordre dont le coefficient de vitesse est le même que celui de la réaction libérant l'iode;

7° Enfin, on s'explique pourquoi le cyanure mercurique (qui s'ionise extrêmement peu) ne réagit pas en solution aqueuse et pourquoi le chlorure mercurique (qui s'ionise à peine) réagit mal.

Un seul fait reste obscur : pourquoi la réaction A est-elle lente ? On peut supposer qu'une molécule de C_2H_5I est susceptible de prendre deux formes tautomériques qui seraient en équilibre en solution. Dans l'une, seules existeraient des covalences; dans l'autre, une valence ionique se manifesterait. On peut passer, en effet, insensiblement d'une valence à l'autre par l'éloignement progressif du reste de la molécule d'un ou de plusieurs atomes dont chacun entraîne un doublet d'électrons. Ceci a pour effet de transformer un composé non ionisable en composé ionisable (3).

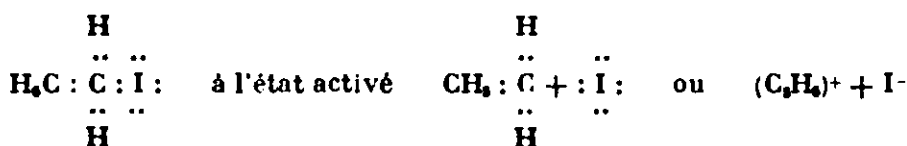
Dans les iodures d'alcoyle se serait l'atome d'iode qui serait capable de s'éloigner du reste de la molécule en entraînant avec lui un électron supplémentaire. La réaction (A) s'écrirait donc :



et se serait la réaction (B, a) qui serait seule lente, la réaction (B, c) étant instantanée comme dans le cas de l'ionisation des sels minéraux.

Je présume que dans une solution aqueuse d'iodure d'éthyle il y a très peu de molécules ionisées, mais qu'après leur disparition il s'en forme de nouvelles grâce à l'existence normale d'un certain nombre de molécules activées en équilibre tautomérique avec les molécules neutres.

Cette hypothèse se rapproche de la théorie de la coordination de M. T. Lowry (4) pour lequel la rupture d'une liaison ne peut se faire que par la conversion d'une covalence en une électrovalence, parce que la stabilité du doublet dépasserait de beaucoup celle de l'octet. Cela aussi bien en chimie organique qu'en chimie minérale, avec la seule différence qu'en chimie organique cette rupture serait difficile et lente. La molécule de C_2H_5I passerait donc de l'état inactif



avant de réagir sur le sel d'argent ou de mercure. Les recherches exposées ci-dessus ne permettent pas de dire si C_2H_5I est ionisé ou non avant l'introduction du sel; je décrirai ultérieurement d'autres recherches qui ont pour objet de trancher cette question.

(1) E. GAND, *Bull. Soc. Chim.* (5^e série), 1944. — (2) E. GAND, *Ann. Fac. Sc. de Marseille* (2^e série), 1939, 12, 133. — (3) A. TIAN, *Notions fondamentales de Chimie générale et de physico-chimie*, p. 95, Masson, Paris, 1935. — (4) M. T. LOWRY, *Bull. Soc. Chim.*, 1924, 25, 815, 905.

(Laboratoire de Chimie générale
de la Faculté des Sciences de Marseille.)

N° 47. — Des alcoyl- β -naphthyl-cétones; par MM. BUU-HOI et Paul CAGNIANT (18.4.44).

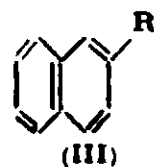
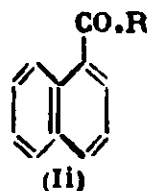
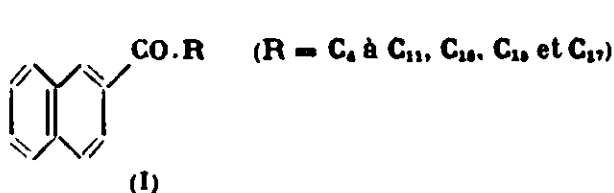
Les auteurs décrivent dans ce mémoire la synthèse et les propriétés physiques et chimiques de toute une série d'alcoyl- β -naphthyl-cétones à chaîne latérale normale non encore décrites dans la littérature. Outre que ce sont des corps fort intéressants par eux-mêmes, ils donnent naissance à un grand nombre de dérivés également nouveaux et serviront dans des synthèses ultérieures.

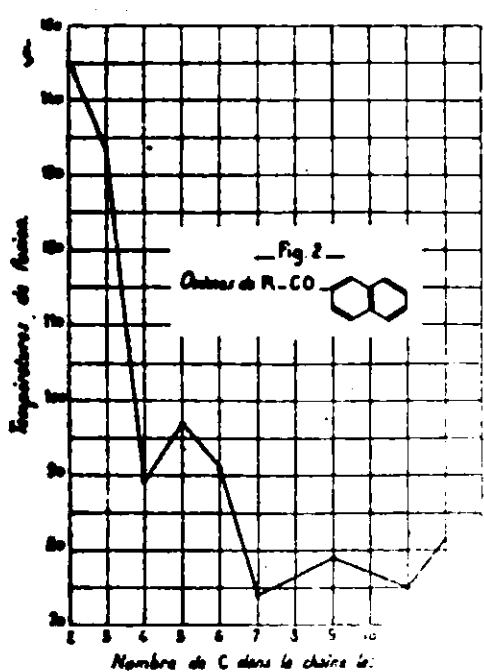
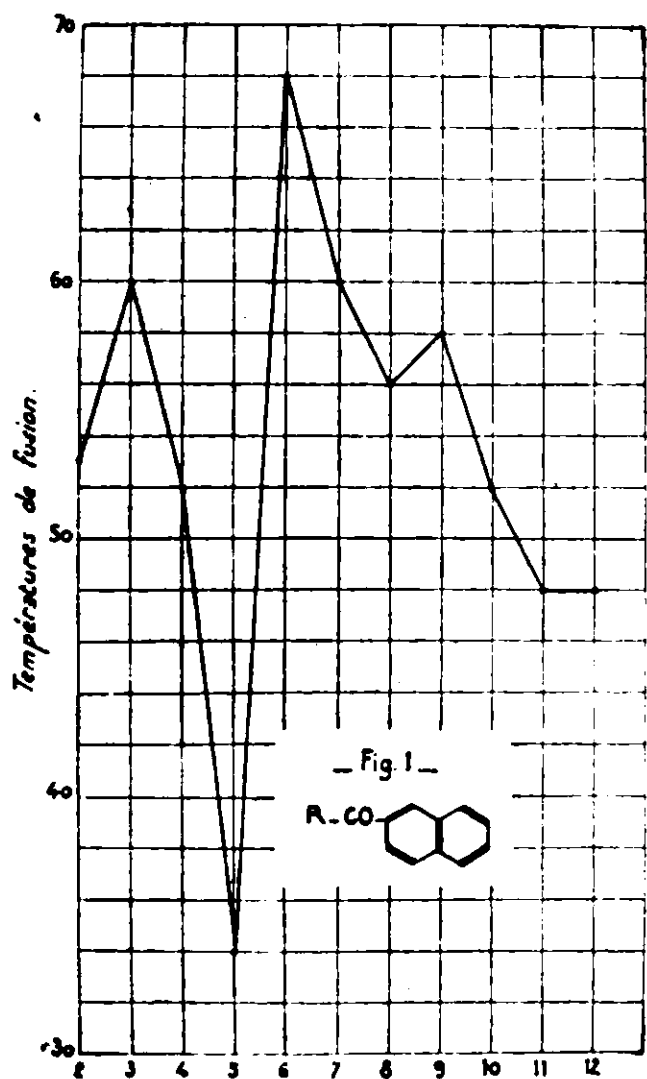
Si les cétones provenant de la condensation des chlorures d'acides de la série grasse avec le benzène selon Friedel et Crafts sont suffisamment connues jusque

dans les termes supérieurs grâce aux recherches de Krafft (1) et de Claus (2) en particulier, la plupart des combinaisons correspondantes dans la série du naphthalène sont encore inconnues jusqu'ici. Ceci est principalement dû au fait que la condensation du naphthalène avec les chlorures d'acides doit fournir *a priori* 2 isomères pour chaque réaction, selon que le radical acidyle se fixe en position α ou en position β , et ces isomères sont la plupart du temps fort difficiles à séparer. Claus et ses collaborateurs (3) d'une part, Rousset (4) d'autre part, ont montré par exemple que la condensation du chlorure d'acétyle avec le naphthalène en milieu sulfocarbonique fournit un mélange de méthyl- α -naphthyl-cétone et de méthyl- β -naphthyl-cétone que l'on ne peut dédoubler que par cristallisation fractionnée des combinaisons picriques. Rousset a étendu son étude au chlorure de propionyle qui a engendré un mélange d'éthyl- α -naphthyl-cétone et d'éthyl- β -naphthyl-cétone, et au chlorure de butyryle qui a fourni également le couple correspondant d'isomères (Rousset a également fait réagir les chlorures d'isobutyryle et d'isovaléroyle sur le naphthalène, et a abouti aux mêmes conclusions). Depuis ces premiers travaux déjà anciens, un petit nombre d'autres seulement se sont occupés à nouveau des cétones analoges du naphthalène. Ryan et Nolan (5) ont préparé les pentadécyl- et heptadécyl- α -naphthyl-cétones en faisant agir le bromure d' α -naphthylmagnésium sur les amides palmitique et stéarique, le brevet français 693.699 de l'I. G. parle de l'action des chlorures d'acides palmitique et stéarique sur le naphthalène dans le sulfure de carbone en présence de Cl_2Al , mais ne parle pas des caractéristiques des corps obtenus : il s'agissait là de mélanges d'isomères qu'on peut sulfo-ner et faire servir ainsi comme agents émulsionnants ou décapants. Un peu plus tard, Ralston et Christensen (6) ont préparé les undécyl- et heptadécyl- α -naphthyl-cétones par action du magnésien de l' α -bromonaphthalène sur les nitriles laurique et stéarique. Seldel et Engelfried (7) font agir le chlorure de l'acide stéarique sur le naphthalène en solution sulfocarbonique en présence de Cl_2Al et obtiennent un mélange des cétones α et β correspondantes qu'ils ont pu dédoubler en corps purs. La même condensation a été effectuée par Mikeska, Smith et Lieber (8) qui eux, n'ont pas isolé les 2 isomères. Enfin, tout récemment, Mac Corkle (9) a fait agir le nitrile stéarique sur le bromure de β -naphthylmagnésium et obtient l'heptadécyl- β -naphthyl-cétone. Voilà les principales recherches qui ont été effectuées jusqu'ici sur les alcoyl-naphthyl-cétones; elles ont été concentrées sur quelques corps seulement, et sur quelques méthodes de synthèse, en laissant toute la série des cétones comprises entre les butyl-naphthyl-cétones et les heptadécyl-naphthyl-cétones entièrement inexplorée.

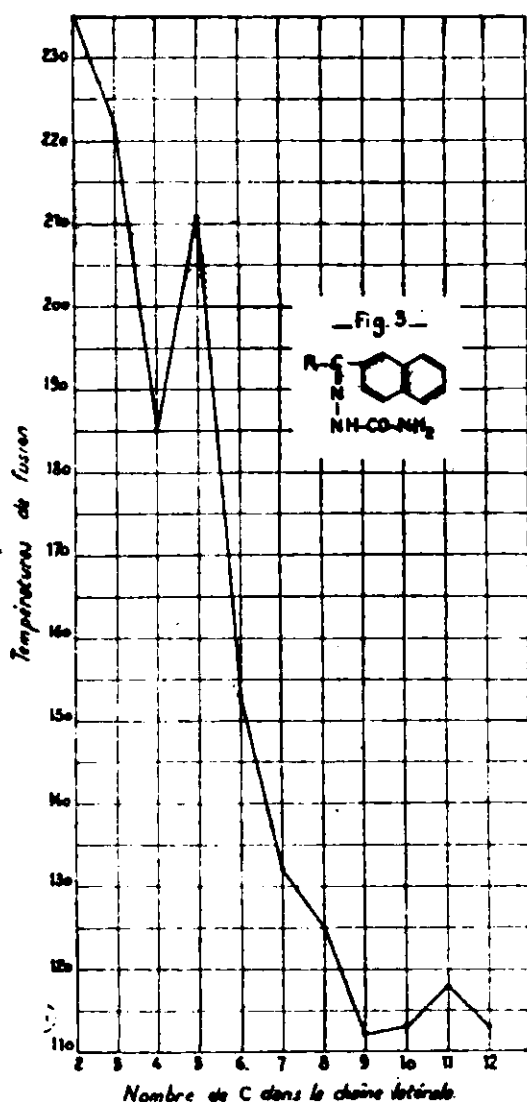
Au cours de nos recherches sur l'empêchement stérique dans les réactions de Pfitzinger, nous avons été amenés à synthétiser précisément toute une série d'alcoyl-naphthyl-cétones. Nous avons constaté qu'en faisant agir les chlorures des acides gras sur le naphthalène en milieu nitrobenzénique, à basse température, et en présence de Cl_2Al ou de Cl_2Fe , on obtient presque exclusivement les alcoyl- β -naphthyl-cétones correspondantes (I) que l'on isole facilement à l'état de pureté par simple recristallisation. Si, dans ces réactions, il s'était formé des isomères α (II), cela ne pouvait être qu'en proportions insignifiantes (M. Darzens avait déjà constaté que l'action du chlorure d'acétyle sur le naphthalène en présence de Cl_2Al et en milieu nitrobenzénique conduisait principalement au β -acétyl-naphthalène). Les observations que nous avons faites ainsi permettent de rendre accessibles à la chimie préparative toute la série des alcoyl- β -naphthyl-cétones, et, par elles, la série des β -alcoyl-naphthalènes (III) (réductions selon Clemmensen ou selon Wolf-Kishner) qu'il était jusqu'ici très difficile d'obtenir et qui constitue une matière première de synthèses importantes (β -alcoyl-1.4-naphthoquinones, par exemple) (10).

Toutes les cétones que nous avons obtenues sont solides et cristallisent bien dans l'alcool; elles donnent facilement des semicarbazones et un peu plus difficilement des oximes. D'autres réactions exécutées avec ces cétones seront décrites ultérieurement; les figures 1, 2 et 3 représentent les courbes de la température de fusion de ces cétones, de leurs semicarbazones et de leurs oximes. On y remarquera la discontinuité très nette correspondant au β -valéroyl-naphthalène et à ses dérivés (5 atomes de carbone dans la chaîne latérale). Ceci est en accord avec les observations de Lee (11) et de Carré et Passedouet (12) selon lesquelles un grand nombre de propriétés physiques changent d'allure vers C_5 ; l'un de nous a observé également de pareilles anomalies dans les points de fusion des diamides obtenues à partir de l'acide *n*-valérianique. Ces anomalies semblent correspondre à des discontinuités dans les amplitudes vibratoires de la chaîne latérale (13).





Dans un prochain mémoire, nous décrirons des synthèses analogues à partir des acides gras et d'autres hydrocarbures : acénaphène, thionaphtène, fluorène, diphenylène-sulfure, etc...



PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Préparation des acides gras et de leurs chlorures. — La plupart des acides utilisés sont des produits commerciaux purs provenant de la maison Merck; certains ont été obtenus à l'état pur par synthèse malonique. Tous ont été purifiés par rectification fractionnée. Ils ont été transformés en chlorures d'acides par ébullition avec du chlorure de thionyle pur en milieu chloroformique; dans tous les cas, le produit obtenu a été rectifié sous vide et obtenu ainsi à l'état de liquide mobile, incolore, assez stable (lorsque l'acide dont on part contient des traces de produits non saturés tels que des acides éthyléniques, le chlorure d'acide est difficile à obtenir pur).

Technique de la réaction de Friedel-Crafts. — La technique adoptée dans tous les cas est la suivante: on prend 1/10^e de molécule-g de naphthalène et 1/10^e de molécule-g de chlorure d'acide qu'on dissout dans 100 cm³ environ de nitrobenzène anhydre; on refroidit la solution obtenue à — 5° — 0°, et ajoute petit à petit 2/10^e de molécule-g de Cl₃Al finement pulvérisé tout en agitant vigoureusement. On laisse reposer 24 heures à température ordinaire, et termine en faisant le vide dans le ballon pendant quelques minutes; on décompose le produit obtenu par la glace chlorhydrique, reprend la couche nitrobenzénique par l'éther, la lave à l'eau plusieurs fois, à une solution de carbonate de soude puis de nouveau à l'eau, sèche sur sulfate de soude, chasse l'éther, puis le nitrobenzène sous vide et distille le résidu dans le vide. Le produit cétonique obtenu est au besoin rectifié, et recristallisé plusieurs fois dans l'alcool à 95°.

Ethyl-β-naphtyl-cétone. — On prend: 26 g de naphthalène, 20 g de chlorure de propionyle, 150 g de nitrobenzène et 40 g de chlorure d'aluminium anhydre. Il a été obtenu 20 g de cétone pure, bouillant à 176°-177° sous 13 mm. Après recristallisation de l'alcool, le produit fond à 60° (la littérature indique également F. 60°). La semicarbazone, inconnue jusqu'ici, s'obtient aisément en faisant agir sur la cétone dissoute dans l'alcool un excès de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate

de sodium en solution aqueuse. Au bout de quelque temps, on a un dépôt abondant de cristaux qui se séparent de l'alcool sous la forme de fines aiguilles soyeuses, peu solubles, fondant à 202°.

Trouvé 17,5 N Calculé pour $C_{11}H_{11}ON_2$ 17,4 N.

Le rendement est excellent et dénote l'absence pratique de l'isomère α .

***n*-Propyl- β -naphthyl-cétone.** — On a pris : 26 g de naphthalène, 22 g de chlorure de butyryle, 40 g de Cl_3Al et 150 g de nitrobenzène; il a été obtenu 25 g de cétone, $E_{11} = 186^\circ-187^\circ$, solide, d'odeur agréable, cristallisant de l'alcool (assez peu soluble à froid, bien soluble à chaud) en belles touffes d'aiguilles brillantes, F. 53° (la littérature indique F. 52°). La semicarbazone, non décrite jusqu'ici, se prépare comme dans l'exemple précédent: belles aiguilles prismatiques peu solubles dans l'alcool, fondant à 185°-186° après cristallisation de l'alcool.

Trouvé 16,2 N Calculé pour $C_{11}H_{11}ON_2$ 16,4 N.

***n*-Butyl- β -naphthyl-cétone $C_{14}H_{14}O$.** — On a pris : 26 g de naphthalène, 24 g de chlorure de *n*-valéroyle, 40 g de Cl_3Al , et 150 g de nitrobenzène; il a été obtenu 27 g d'un liquide $E_{11} : 191^\circ-192^\circ$ d'odeur agréable, cristallisant difficilement. Après recristallisation de l'alcool, on obtient de longues aiguilles incolores, F. 34°.

$C_{14}H_{14}O$ (212) Trouvé 84,9 C 7,6 H Calculé 84,9 C 7,5 H.

Signalons que le point d'ébullition est supérieur à celui de l'isobutyl- β -naphthyl-cétone de Rousset ($E_{11} : 182^\circ-184^\circ$), mais que le point de fusion est inférieur de 2°.

Semicarbazone. — Fines aiguilles incolores peu solubles dans l'alcool froid, très solubles à chaud, F. 210°-211° (de l'alcool).

Trouvé 15,6 N Calculé pour $C_{14}H_{14}ON_2$: 15,6 N.

Oxime. — Toutes les oximes décrites dans ce travail ont été préparées en faisant bouillir 12 heures une solution alcoolique de la cétone en présence d'un très grand excès de chlorhydrate d'hydroxylamine et d'un excès moindre de carbonate de potassium. On obtient, dans le cas présent, de fines aiguilles brillantes assez solubles dans l'alcool, F. 97° (de l'alcool dilué).

Trouvé 6,3 N Calculé pour $C_{14}H_{14}ON$: 6,1 N.

***n*-Amyl- β -naphthyl-cétone $C_{17}H_{18}O$.** — On a pris : 15 g de chlorure d'acide *n*-hexylique ($E_{11} = 149^\circ-151^\circ$), 15 g de naphthalène, 30 g de Cl_3Al et 100 g de nitrobenzène. On a obtenu 17 g de cétone cristallisée $E_{11} = 201^\circ-203^\circ$; belles aiguilles allongées, fines, brillantes, très solubles dans l'alcool à chaud, F. 68°.

$C_{17}H_{18}O$ (226) Trouvé 84,6 C 8,1 H Calculé 84,9 C 7,9 H.

Semicarbazone. — Ce sont de fines aiguilles soyeuses, brillantes, fondant vers 153° (de l'alcool).

Trouvé 14,6 N Calculé pour $C_{17}H_{18}ON_2$ 14,8 N.

Oxime. — Ce sont de belles paillettes brillantes peu solubles dans l'alcool à froid fondant à 91°.

Trouvé 5,9 N Calculé pour $C_{17}H_{18}ON$ 5,8 N.

***n*-Hexyl- β -naphthyl-cétone $C_{19}H_{20}O$.** — Cette cétone distille vers 214°-216° sous 13 mm; après recristallisation de l'alcool, on obtient des aiguilles prismatiques, longues, brillantes, F. 60° (de l'alcool).

$C_{19}H_{20}O$ (240):

Trouvé 85,3 C 8,5 H Calculé 85,0 C 8,3 H.

Semicarbazone. — Ce sont des prismes trapus, brillants, assez solubles dans l'alcool, fondant vers 132°.

Trouvé 13,8 N Calculé pour $C_{19}H_{20}ON_2$ 14,1 N.

Oxime. — Ce sont de fins cristaux prismatiques incolores, fondant à 74°.

Trouvé 5,4 N Calculé $C_{19}H_{20}ON$ 5,5 N.

***n*-Heptyl- β -naphthyl-cétone $C_{21}H_{22}O$.** — On a pris : 18 g de naphthalène, 35 g de chlorure d'aluminium, 100 g de nitrobenzène et 20 g de chlorure d'acide octylique, bouillant à 190°-192°. On obtient 23 g de cétone $E_{11} = 228^\circ-230^\circ$, ou $E_{11} = 238^\circ-240^\circ$. Le produit est assez soluble dans l'alcool à froid, très soluble à chaud; il cristallise de ce solvant en aiguilles prismatiques assemblées en belles paillettes brillantes, F. 56°.

$C_{21}H_{22}O$ (254) Trouvé 85,2 C 8,5 H Calculé 85,0 C 8,6 H.

Semicarbazone. — Ce sont des aiguilles soyeuses, brillantes, F. 125° (de l'alcool).
 Trouvé 13,5 N Calculé pour $C_{20}H_{21}ON$, 13,5 N.

Oxime. — Ce sont de fines aiguilles brillantes, F. 76° (de l'alcool).
 Trouvé 5,4 N Calculé pour $C_{11}H_{13}ON$ 5,2 N.

n-Octyl-β-naphthyl-cétone $C_{31}H_{34}O$. — On a pris : 30 g de chlorure d'acide nonylique, bouillant à 98°-102° sous 20 mm, 25 g de naphthalène, 40 g de Cl_3Al , et 150 cm³ de nitrobenzène. Il a été obtenu 31 g de cétone, $E_b = 237°-238°$. Belles aiguilles prismatiques, brillantes, très solubles dans l'alcool à chaud, peu solubles à froid, fondant à 58°; on obtient aussi parfois des paillettes nacrées.
 $C_{31}H_{34}O$ (268) Trouvé 85,1 C 9,2 H Calculé 85,0 C 8,9 H.

Semicarbazone. — Ce sont des touffes d'aiguilles soyeuses, brillantes, peu solubles dans l'alcool à froid, très solubles à chaud, F. 112°.
 Trouvé 12,8 N Calculé pour $C_{20}H_{21}ON$, 12,9 N.

Oxime. — Ce sont, après recristallisation dans l'alcool, de fines aiguilles, F. 79°.
 Trouvé 4,7 N Calculé pour $C_{11}H_{13}ON$ 5,0 N.

n-Nonyl-β-naphthyl-cétone $C_{32}H_{34}O$. — On a pris 25 g de chlorure de l'acide caprique, $E_b = 115°$ (c'est un très beau liquide limpide et fluide), 18 g de naphthalène, 35 g de Cl_3Al , et 100 g de nitrobenzène. Il a été obtenu environ 25 g de cétone, $E_b = 247°-248°$. Le produit est assez soluble dans l'alcool, duquel il cristallise en feuillets allongés et brillants ressemblant aux cristaux de nitrate d'argent, et fondant vers 52°.

$C_{32}H_{34}O$ (282) Trouvé 85,1 C 9,5 H Calculé 85,1 C 9,2 H.

Semicarbazone. — Belles aiguilles assemblées en touffes concentriques, très solubles dans l'alcool à chaud, F. 113°.
 Trouvé 12,6 N Calculé pour $C_{20}H_{21}ON$, 12,4 N.

Oxime. — Ce sont des aiguilles soyeuses, F. 77° (de l'alcool).
 Trouvé 4,5 N Calculé pour $C_{11}H_{13}ON$ 4,7 N.

n-Décyl-β-naphthyl-cétone $C_{33}H_{36}O$. — On a pris 22 g de chlorure d'acide undécylique bouillant à 129°-130° sous 15 mm, 15 g de naphthalène et 30 g de Cl_3Al avec 100 g de nitrobenzène. Il a été obtenu 20 g de cétone $E_b = 258°-260°$, cristallisant de l'alcool (dans lequel elle est peu soluble à froid) en belles aiguilles prismatiques, brillantes, F. 48°.

$C_{33}H_{36}O$ (296) Trouvé 85,3 C 9,3 H Calculé 85,1 C 9,4 H.

Semicarbazone. — Ce sont de belles aiguilles brillantes solubles dans l'alcool bouillant, peu solubles dans l'alcool à froid, F. 118°.
 Trouvé 11,8 N Calculé pour $C_{20}H_{21}ON$, 11,9 N.

Oxime. — Aiguilles soyeuses F. 75° (de l'alcool).
 Trouvé 4,5 N Calculé pour $C_{11}H_{13}ON$ 4,5 N.

n-Undécyl-β-naphthyl-cétone $C_{34}H_{38}O$. — Le chlorure de l'acide laurique distille sans décomposition en un liquide fluide, incolore, à 143°-146° sous 23 mm. On en prend 25 g pour 15 g de naphthalène, 30 g de Cl_3Al et 100 g de nitrobenzène; on obtient 17 g d'une cétone $E_b = 265°-266°$, de consistance onctueuse, cristallisant de l'alcool (peu soluble à froid) en aiguilles longues, soyeuses, F. 48°.
 $C_{34}H_{38}O$ (310) 85,2 C 9,7 H Calculé 85,1 C 9,6 H.

Semicarbazone. — Ce sont de belles aiguilles soyeuses, brillantes, prismatiques, fondant à 113° (de l'alcool).
 Trouvé 11,7 N Calculé pour $C_{20}H_{21}ON$, 11,4.

Oxime. — Ce sont des touffes d'aiguilles soyeuses incolores, peu solubles dans l'alcool à froid, F. 81°5.
 Trouvé 4,4 N Calculé pour $C_{11}H_{13}ON$ 4,4 N.

n-Tridécyl-β-naphthyl-cétone $C_{35}H_{40}O$. — On est parti de 25 g de chlorure de l'acide myristique, bouillant à 168°-170° sous 15 mm, de 14 g de naphthalène, de 25 g de Cl_3Al , et de 80 g de nitrobenzène. On a obtenu 22 g de cétone onctueuse, à aspect

de graisse, $E_n = 280^\circ\text{--}282^\circ$, cristallisant de l'alcool en belles aiguilles soyeuses, brillantes, F. 54° .

$C_{22}H_{24}O$ (338) 85,5 C 10,1 H Calculé 85,2 C 10,0 H.

Semicarbazone. — Ce sont de longues aiguilles prismatiques brillantes, peu solubles dans l'alcool à froid, F. 104° .

Trouvé 11,2 N Calculé pour $C_{22}H_{24}ON_2$ 11,2 N.

Oxime. — Ce sont de fines aiguilles soyeuses, incolores, F. 83° (de l'alcool).

Trouvé 4,1 N Calculé pour $C_{22}H_{24}ON$ 4,0 N.

n-Pentadécyl- β -naphthyl-cétone $C_{22}H_{24}O$. — Cette cétone et la suivante se préparent exactement de la même façon que la précédente. Le β -palmitoyl-naphtalène distille à 220° sous 0,03 mm et cristallise de l'alcool, dans lequel il est peu soluble à froid, sous forme de fines aiguilles prismatiques à consistance onctueuse, fondant à 56° .

$C_{22}H_{24}O$ (366) 85,1 C 10,5 H Calculé 85,2 C 10,3 H.

Semicarbazone. — Fines aiguilles soyeuses, feutrées, peu solubles dans l'alcool et fondant à 97° .

Trouvé 9,6 N Calculé pour $C_{22}H_{24}ON_2$ 9,9 N.

Oxime. — Ce sont des aiguilles soyeuses, brillantes, peu solubles dans l'alcool et fondant à 77° .

Trouvé 3,5 N Calculé pour $C_{22}H_{24}ON$ 3,6 N.

n-Heptadécyl- β -naphthyl-cétone $C_{22}H_{24}O$. — C'est une substance grasses, à consistance onctueuse, distillant vers 235° sous 0,03 mm et cristallisant de l'alcool à froid sous forme de fines aiguilles soyeuses, onctueuses au toucher, fondant vers 66° (la littérature indique $66^\circ\text{--}67^\circ$).

$C_{22}H_{24}O$ (394) 85,2 C 10,8 H Calculé 85,2 C 10,6 H.

Semicarbazone. — Ce sont de fines aiguilles soyeuses, feutrées, peu solubles dans l'alcool, F. 101° . Nous n'avons remarqué aucun indice d'un empêchement stérique quelconque dans la formation des semicarbazones des β -acidoyl-naphtalènes comme dans la réaction de Pfützing.

Trouvé 9,1 N Calculé pour $C_{22}H_{24}ON_2$ 9,3 N.

Oxime. — Ce sont des aiguilles soyeuses, brillantes, peu solubles dans l'alcool, fondant vers 85° . Dans la formation des oximes, nous n'avons pas non plus observé de phénomène d'empêchement par les longues chaînes.

Trouvé 3,5 N Calculé pour $C_{22}H_{24}ON$ 3,4 N.

(1) *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1886, 19, 2982; 1888, 21, 2266. — (2) *J. für prakt. Chem.* [2], t. 54, p. 399. — (3) *J. für prakt. Chem.* [2], t. 42, p. 517. — (4) *Bull. Soc. Chim.* [3], t. 12, p. 59. — (5) *Proceed. Roy. Irish Acad.* (B), 1912, 20, 1. — (6) *Ind. Engin. Chem.*, 1937, 29, 194. — (7) *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1936, 69, 2567. — (8) *J. organ. Chem.*, 1938, 2, 489. — (9) *Iowa State Coll. J. Sc.*, 1939, 14, 64. — (10) Famille de corps importants en raison de leurs relations avec les vitamines K. — (11) *Trans. Faraday Soc.*, 1927, 23, 634. — (12) *C. R. Acad. Sc.*, 1937, 204, 347. — (13) Buu-Hoi, Dérivés N.N'-diacylés des diamines aromatiques (dans *Bull. Soc. chim.*, sous presse).

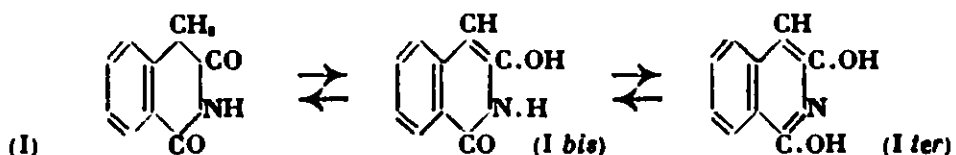
(École Polytechnique, Paris.
Laboratoire de Chimie organique.)

N° 48. — Sur la constitution de l'homophthalimide et de ses dérivés; par BUU-HOI (25.544).

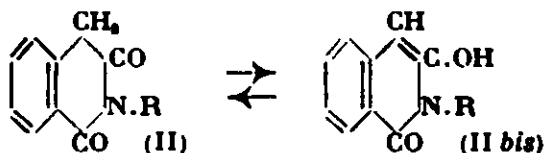
L'auteur indique dans le présent travail les principaux résultats des recherches physiques et chimiques qu'il a effectuées en vue de résoudre le problème de la tautomérie de l'homophthalimide ainsi que de ses dérivés (en particulier des homophthalimides N-alcylées). Les spectres d'absorption et les propriétés chimiques de ces corps sont décrits; le plus grand nombre de ces corps sont nouveaux.

On sait que l'action de l'ammoniaque ou des amines primaires $R-NH_2$ à des températures suffisamment élevées sur l'acide homophthalique conduit à la formation des homophthalimides correspondantes. Ces substances sont intéressantes à plusieurs titres différents. D'une part, l'homophthalimide peut réagir sous 3 formes tautomères

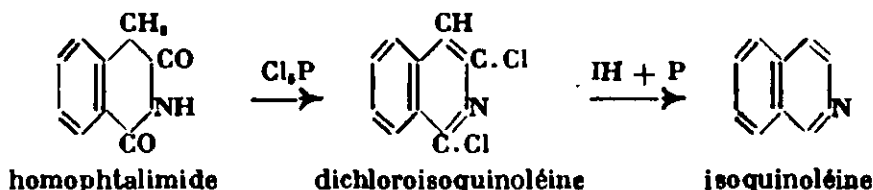
différentes : la forme imide normale (I), la forme énolique oxyisocarbostyrile (I bis), et la forme dioxylisoquinoléine (I ter) :



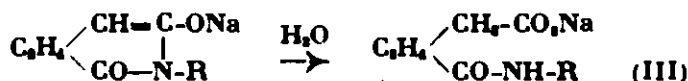
Les homophthalimides N-alcoylés ou N-arylés ne peuvent présenter évidemment que 2 formes tautomères (II) et (II bis) :



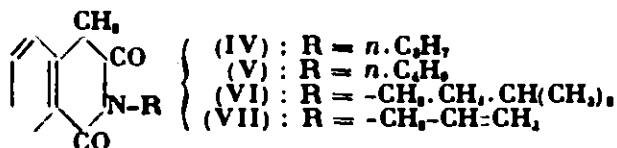
D'autre part, les travaux classiques de S. Gabriel et de ses élèves (1) ont fait ressortir l'importance théorique de ce groupe, qui permet le passage de la série benzénique à celle de l'isoquinoléine :



Comme l'ont montré les recherches d'A. Meyer et R. Vittenet (2) sur l'homophthalimide et ses dérivés N-arylés, ces substances possèdent un groupement méthylénique mobile (tout comme dans la molécule de l'anhydride homophthalique) qui réagit facilement sur les sels de diazonium, sur les aldéhydes aromatiques (avec formation d'arylidène-homophthalimides), et sur les arylamines para-nitrosées (avec formation d'azométhines). Comme toutes ces réactions sont catalysées par les agents alcalins, je présume qu'elles procèdent vraisemblablement par énolisation primaire en (I bis) : cette énolisation est visualisée par des changements profonds de couleur. C'est ainsi par exemple que les homophthalimides se dissolvent dans les alcalis en donnant des solutions d'une belle couleur jaune verdâtre, douées en outre d'une fluorescence verte intense. Ces phénomènes de coloration, bien que relativement stables (plus stables notamment que celles présentées par les anhydrides homophthaliques), disparaissent à la longue, par suite d'une hydrolyse des énolates alcalins colorés en sels incolores de la 1-monoamide homophthalique correspondante (III) :

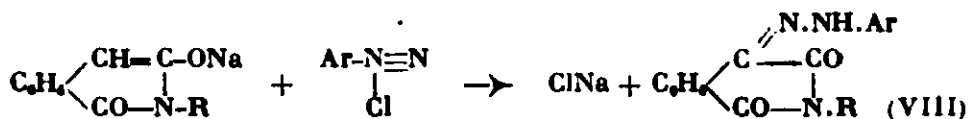


Il m'a paru intéressant d'effectuer une étude en vue de préciser les conditions de ces phénomènes de tautomérie si variés, en particulier sur l'homophthalimide elle-même et sur ses dérivés N-alcoylés qui, à l'exception des 2 premiers termes (N-méthyl- et N-éthyl-homophthalimides), n'ont pas encore été décrits dans la littérature. J'ai montré que ces homophthalimides alcoylés se préparent très aisément et avec des rendements quantitatifs, lorsqu'on distille une solution d'acide homophthalique (ou d'anhydride) dans les alcoylamines anhydres (ou en solutions aqueuses concentrées). En effet, ces homophthalimides jouissent d'une stabilité exceptionnelle vis-à-vis de la chaleur, et peuvent être vaporisées à la pression ordinaire sans aucun symptôme de décomposition. J'ai préparé ainsi, outre la N-éthyl-homophthalimide déjà signalée par Pulvermacher (3), la N-propyl-homophthalimide (IV), la N-butyl-homophthalimide (V), la N-isoamyl-homophthalimide

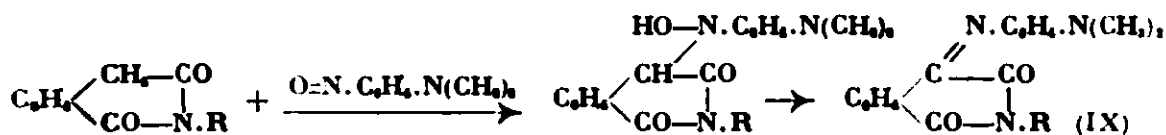


(VI), et la N-allyl-homophthalimide (VII). Ces corps réagissent facilement, tout comme les N-aryl-homophthalimides d'A. Meyer et R. Vittenet, avec les diazoïques pour donner des produits de copulation. Ces produits sont en général insolubles ou très peu solubles dans les alcalis : ce sont donc, non des colorants

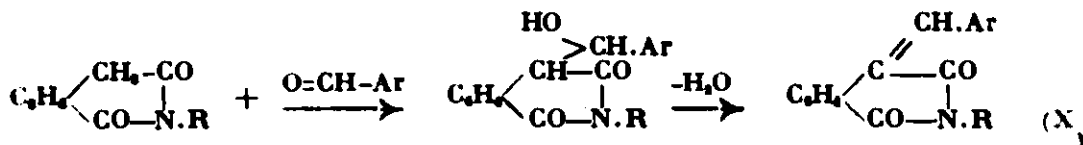
ortho-oxyazoliques, mais des arylhydrazones (VIII) des N-alcoyl-phthalonimides correspondantes :



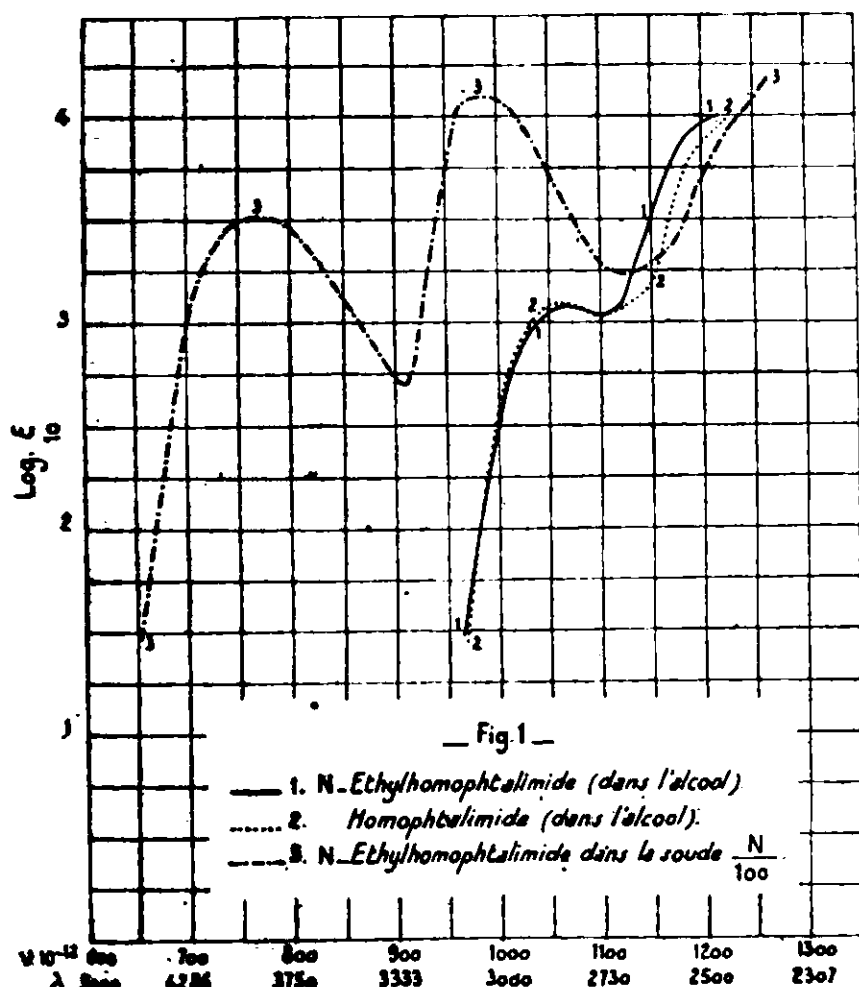
Ceci semble être en parfait accord avec ce qui a déjà été observé à propos des ortho-oxyazoliques aromatiques. En ce qui concerne l'action des nitrosoalcoyl-anilines, faut-il admettre également une intervention de la forme énolique dans la formation des azométhines (IX)? Cela me semble vraisemblable bien que l'addition primaire en un complexe N-hydroxylé instable soit également possible (les 2 mécanismes peuvent être d'ailleurs couplés).



Pour faire le choix entre les 2 possibilités, il faudrait étudier d'une manière générale l'action des dérivés nitrosés aromatiques sur des méthylènes actifs compris entre des groupements acidifiants non énolisants (par exemple des groupements sulfone). De façon analogue, à la réaction précédente, on obtient avec les aldéhydes aromatiques des arylidène-homophthalimides N-alcoylés (X) :



Ici encore, en raison de la catalyse par les bases, on doit admettre une intervention quelconque de la forme énolique (l'homophthalimide se dissout par exemple dans la pipéridine avec une coloration jaune indiquant l'énolisation) (4). Quoi qu'il en soit, une série de composés nouveaux a été ainsi obtenue.



En ce qui concerne maintenant l'absorption ultraviolette des homophtalimides, on constate que le remplacement d'un oxygène dans l'anhydride homophtalique (5) par le groupement imide $-NH-$ provoque un léger déplacement vers le visible du spectre, ainsi qu'une atténuation de la bande d'absorption. Mais la forme générale de la courbe étant maintenue (fig. 1, courbe 2), il faut admettre qu'en milieu neutre, l'homophtalimide possède une structure analogue à celle de l'anhydride homophtalique dans les mêmes conditions, c'est-à-dire la formule normale (I). Comme le montre la courbe 1, le remplacement de l'atome d'hydrogène du groupement imide par des radicaux alcoyles ne change guère l'absorption : il y a donc lieu d'attribuer aux N-alcoyl-homophtalimides également la structure normale (II). Si maintenant, on considère les homophtalimides en solution alcaline, il y a changement total de leurs propriétés spectrales, avec apparition d'une absorption importante dans le spectre visible : la courbe 3 représente un tel changement de couleur, et se rapproche beaucoup, par la forme comme par la position des bandes, de celle de l'anhydride homophtalique en solution alcaline. A ce changement de couleur doit correspondre le passage à la forme énolique (II bis) qui est également le support de la fluorescence verte intense qui apparaît. En conclusion, les homophtalimides, de même que l'anhydride homophtalique, sont des substances pseudomères, qui ne se transposent en forme énolique que sous l'action des alcalis. Il se pose enfin la question du choix entre la forme (I bis) et la forme (I ter) pour l'homophtalimide simple lorsqu'elle se trouve en milieu énoisant : un pareil choix, comme le montrent les discussions (6) sur les travaux de Fromherz à propos de la constitution de l'acide urique déduite des spectres d'absorption, est impossible à faire par la spectroscopie ultraviolette.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Homophtalimide (I). — Ce corps se prépare au mieux par la méthode de Meyer et Vittenet en distillant dans le vide l'homophtalate d'ammonium jusqu'à cessation de dégagement de vapeur d'eau. Le résidu, recristallisé plusieurs fois dans l'acide glacial, se présente sous forme de cristaux presque incolores qui fondent bien à 223°. Le produit ainsi obtenu est toutefois optiquement impur, car il contient une substance à fluorescence bleue lavande intense; l'homophtalimide tout à fait pure ne s'obtient que par sublimation. L'homophtalimide forme avec l'acétate mercurique un composé mercuriel incolore, se décomposant par la chaleur sans fondre.

N-éthyl-homophtalimide. — Pulvermacher obtint ce corps par distillation d'une solution d'acide homophtalique dans l'éthylamine anhydre. Ce savant le décrit comme étant jaune; si cette observation était exacte, elle tendrait à prouver que la N-éthyl-homophtalimide aurait une structure énolique à l'état libre. En reprenant les expériences de Pulvermacher, j'ai constaté que cette couleur jaune est due à une impureté qu'on élimine facilement par cristallisation dans l'eau bouillante; on a ainsi de longues aiguilles rigoureusement incolores, fondant à 105°.

Furylidène-N-éthyl-homophtalimide. — Par ébullition pendant quelques minutes d'une partie de l'imide précédente avec 2 parties de furfurole fraîchement rectifié, on obtient une huile qui est lavée plusieurs fois à l'eau bouillante, après quoi elle se solidifie par refroidissement. Après cristallisation dans l'alcool, on obtient des aiguilles jaune d'or, F. 127°, solubles dans l'éther, et se dissolvant en rouge foncé dans l'acide sulfurique concentré.

$C_{11}H_{11}O_2N$ Trouvé 5,17 N Calculé 5,24 N.

N-Propyl-homophtalimide (IV). — Ce corps s'obtient en distillant une solution d'acide homophtalique dans un léger excès de n-propylamine anhydre. Le distillat se solidifie rapidement, et on le recristallise dans l'alcool très dilué. On obtient de très longues aiguilles incolores, solubles dans l'eau bouillante, très solubles dans l'alcool, l'éther, fondant à 61° (remarquer l'abaissement considérable des points de fusion par N-alcoylation de l'homophtalimide).

$C_{13}H_{13}O_2N$ Trouvé 6,95 N Calculé 6,90 N.

Benzylidène-N-propyl-homophtalimide. — Deux parties d'aldéhyde benzoïque sont chauffées quelques minutes à l'ébullition faible avec une partie de N-propyl-homophtalimide. L'huile résultante est lavée à fond à l'eau bouillante; après refroidissement, on recristallise la masse obtenue dans l'alcool. Aiguilles jaune clair, F. 136°, solubles en rouge intense dans l'acide sulfurique concentré.

$C_{15}H_{15}O_2N$ Trouvé 4,80 N Calculé 4,81 N.

Furylidène-N-propyl-homophtalimide. — Se prépare comme son homologue inférieur, la furylidène-N-éthyl-homophtalimide. Cristallise de l'alcool en gros cristaux prismatiques jaunes, F. 121°, se dissolvant dans SO_2H en rouge sombre.

$C_{17}H_{17}O_2N$ Trouvé 5,12 N Calculé 4,98 N.

Pipéronylidène-*N*-propyl-homophthalimide. — S'obtient à partir du pipéronal selon la méthode habituelle. Ce sont de magnifiques aiguilles jaune genêt, F. 126°, solubles dans SO_4H_2 avec une couleur d'hälochromie violet intense.

$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}$ Trouvé 4,32 N Calculé 4,18 N.

Cinnamylidène-*N*-propyl-homophthalimide. — 1 g d'imide (IV) et 2 g d'aldéhyde cinnamique sont dissous dans le moins possible d'alcool absolu. La solution, chauffée au reflux pendant une demi-heure, est abandonnée à elle-même pendant plusieurs jours en flacon bien bouché. Il s'est alors déposé des cristaux orangés qu'on essore, et lave plusieurs fois à l'éther. F. 150°. Soluble dans SO_4H_2 en rouge violacé intense,

$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}$ Trouvé 4,20 N Calculé 4,42 N.

4-Phénylhydrazone de la *N*-propyl-phthalonimide. — A une solution refroidie à 0° de *N*-propyl-homophthalimide dissoute dans la soude diluée, on ajoute une solution de sulfate de phényldiazonium préparée à partir de 1 g d'aniline. Il se fait aussitôt un abondant précipité jaune orangé qu'on recristallise dans l'acide acétique, F. 115°; se dissout dans SO_4H_2 en rouge foncé; est totalement insoluble dans les alcalis aqueux.

$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}_2$ Trouvé 13,80 N Calculé 13,6 N.

Azométhine de la *N*-propyl-homophthalimide avec la nitroso-*N*-diméthylaniline. — On chauffe au bain-marie une solution de 2 g de (IV) et de 1,70 g de nitroso-*N*-diméthylaniline dans l'alcool absolu. On obtient une liqueur violette (il n'y a pas besoin de catalyseur) qui laisse déposer de petits cristaux violet bleuté qu'on recristallise dans l'alcool. F. 132°; très soluble dans l'acétone, peu soluble dans l'alcool; plus stable que les azométhines équivalentes de Meyer et Vittenet, obtenues à partir des *N*-aryl-homophthalimides.

$\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}_2$ Trouvé 12,69 N Calculé 12,54 N.

Azométhine de (IV) avec la 4-nitroso-antipyrine. — Comme l'avaient montré Meyer et Vittenet, la 4-nitrosoantipyrine réagit sur les groupements méthylène actifs qui nous intéressent, de la même façon qu'une nitroso-*N*-dialcoylaniline. La condensation, effectuée comme ci-dessus, fournit des aiguilles fines brun foncé, F. 85° (avec décomposition), solubles dans l'alcool et l'acétone en donnant des solutions rouge foncé.

$\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}_2$ Trouvé 14,10 N Calculé 13,93 N.

***N*-allyl-homophthalimide (VII).** — En distillant une solution d'acide homophthalique dans l'allylamine anhydre en léger excès, on obtient une huile qui se solidifie aussitôt en une masse incolore, cristallisant de l'alcool dilué sous forme de petites plaques brillantes, F. 74°, $E_{\text{max}} = 320^\circ$ environ, solubles dans l'alcool et l'acide acétique, solubles dans les alcalis alcooliques en jaune vert et fluorescence verte intense, Rendement théorique.

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}$ Trouvé 6,90 N Calculé 6,96 N.

Benzylidène-*N*-allyl-homophthalimide. — Fines aiguilles jaune clair, F. 85°, se dissolvant dans SO_4H_2 en rouge vif.

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}$ Trouvé 5,0 N Calculé 4,84 N.

***N*-Butyl-homophthalimide (V).** — On distille une solution de 15 g d'acide homophthalique dans 10 g de *n*-butylamine anhydre. L'imide obtenue distille vers 325°, et se solidifie en une masse incolore qu'on cristallise dans l'eau bouillante. Longues aiguilles feutrées, mesurant jusqu'à 2 cm de longueur, F. 49°.

$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}$ Trouvé 6,45 N Calculé 6,45 N.

Benzylidène-*N*-butyl-homophthalimide. — Aiguilles feutrées jaune clair, F. 108° solubles dans l'acide sulfurique en rouge intense.

$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{N}$ Trouvé 4,75 N Calculé 4,59 N.

Furylidène-*N*-butyl-homophthalimide. — Gros cristaux mâclés jaune vif, F. 76°, se dissolvant dans SO_4H_2 en rouge sombre.

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}$ Trouvé 4,9 N Calculé 4,74 N.

4-Phénylhydrazone de la *N*-butyl-phthalonimide. — Cristaux jaune orangé, F. 101°, solubles dans SO_4H_2 en rouge intense, légèrement solubles dans la potasse alcoolique.

$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}_2$ Trouvé 13,10 N Calculé 13,08 N.

Azométhine de (V) avec la nitroso-*N*-diméthylaniline. — Aiguilles très fines dont

l'aspect et la couleur ressemblent à ceux des cristaux de permanganate de potassium, F. 93°5; très soluble dans l'acétone.

$C_{11}H_{11}O_2N$, Trouvé 12,8 N Calculé 12,0 N.

N-isoamyl-homophthalimide (VI). — S'obtient par distillation d'une solution d'acide homophthalique dans l'isoamylamine anhydre. Il passe vers 332° une huile incolore qui se solidifie difficilement après cristallisation de l'alcool, on a des aiguilles incolores, longues, F. 58°, insolubles dans la soude aqueuse, solubles dans la soude alcoolique avec une vive coloration jaune verdâtre.

$C_{11}H_{11}O_2N$ Trouvé 6,18 N Calculé 6,06 N.

(1) *Ber. der deutsch. chem. Ges.*, t. 19, p. 1654 et 2355. — (2) *Annales de Chimie*, 1932, 17, 365 et suivantes. — (3) *Berichte der deutsch. chem. Ges.*, t. 20, p. 2493. — (4) Il est évident que les conceptions nouvelles sur la mésomérie peuvent expliquer de façon complète et unitaire de tels problèmes. — (5) Voir Buu-Hol, *Comptes rendus Acad. Sc.*, 1940, 211, 330 et 563. — (6) Voir W. HÜCKEL, *Theoretische Grundlagen der organischen Chemie*, Leipzig, 1940, 1, 218.

N° 49. — Émission de rayonnement ultraviolet par combustion du carbone et mécanisme de l'oxydation du carbone;
par M. René AUDUBERT et Charles RACZ (†) (10.5.44).

Introduction.

Le mécanisme de la combustion du carbone est assez mal connu, cependant des recherches relativement récentes de Eucken (1), et principalement de Lothar-Meyer (3) apportent quelques précisions sur la nature des processus intimes de ce phénomène. Les résultats de Lothar-Meyer ne sont pas tout à fait semblables à ceux de Eucken mais comme ils se rapportent à des conditions mieux définies, nous nous y reporterons donc de préférence. Alors que Eucken effectue la combustion de carbone aggloméré, Lothar-Meyer utilise des filaments de graphite extrêmement pur dont la surface est recouverte d'une couche cristalline bien régulière, obtenue par décomposition de méthane; sur ce filament porté, grâce à un courant électrique à une température connue, passe un courant gazeux à une pression suffisamment faible pour que les molécules des produits de la réaction, c'est-à-dire CO et CO₂, ne puissent plus revenir au contact de la surface de graphite une fois qu'elles l'ont quittée. Le CO₂ est condensé dans un premier piège à air liquide, puis CO préalablement transformé en CO₂ dans un four, est à son tour condensé dans un deuxième piège; les deux gaz sont ensuite successivement dosés manométriquement après retour du système à la température ordinaire.

Lothar-Meyer a établi ainsi que l'oxydation du graphite se fait suivant deux processus distincts: à une température inférieure à 1300° C, l'oxydation donne le même nombre de molécules de CO₂ et de CO, la chaleur d'activation de la réaction globale étant de 30 kg-cal. environ. Au-dessus de 1500° C, la réaction donne lieu à une molécule de CO₂ pour deux molécules de CO, la chaleur d'activation globale de cette réaction étant alors de 80 kg-cal (*).

L'expérience nous ayant montré que la combustion du carbone émettait un rayonnement ultraviolet décelable grâce à des compteurs photoélectriques, rayonnement que l'on ne pouvait, en aucune manière, attribuer à l'émission du corps noir à la température de cette combustion, nous avons été naturellement amenés à faire une étude systématique et quantitative de ce phénomène espérant, par ce moyen, apporter des précisions supplémentaires à la connaissance du mécanisme profond de la combustion du carbone.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

Dispositif expérimental.

L'appareillage utilisé comporte un ballon de 5 litres, A, contenant le mélange des gaz oxydants entraînés dans la chambre de combustion C grâce à une pompe à vide. A la suite du manomètre M et d'un piège à air liquide, un capillaire p permet d'obtenir aisément des courants gazeux de débits réguliers. Le filament f en carbone aggloméré de diamètre 1 mm et de longueur 25 mm est maintenu à l'aide de deux pinces crocodiles dont les ressorts puissants assurent un bon contact électrique.

(*) Dans son premier travail L. Meyer a trouvé 90 kg-cal. et 70 dans le second, nous avons pris la moyenne de ces deux valeurs soit 80 kg-cal.

La température du filament est mesurée au moyen d'un pyromètre optique à 10° près. Le photocompteur à couche sensible de CuI (3) est placé directement au-dessus de la chambre de combustion, fermée par une lame de quartz. Avec de tels dispositifs, l'étude quantitative d'une luminescence ultraviolette ne peut se faire par mesures instantanées, mais seulement par des mesures statistiques dans des temps dont la durée ne doit pratiquement pas être inférieure à 15 secondes, sans quoi la précision est insuffisante; l'impossibilité d'effectuer des mesures instantanées nous a obligé à renoncer à l'étude des combustions rapides (atmosphères trop riches en O₂).

Nous nous sommes cependant efforcés d'obtenir des résultats aussi précis que possible dans le cas de combustions relativement rapides en effectuant des statistiques sur de nombreuses observations.

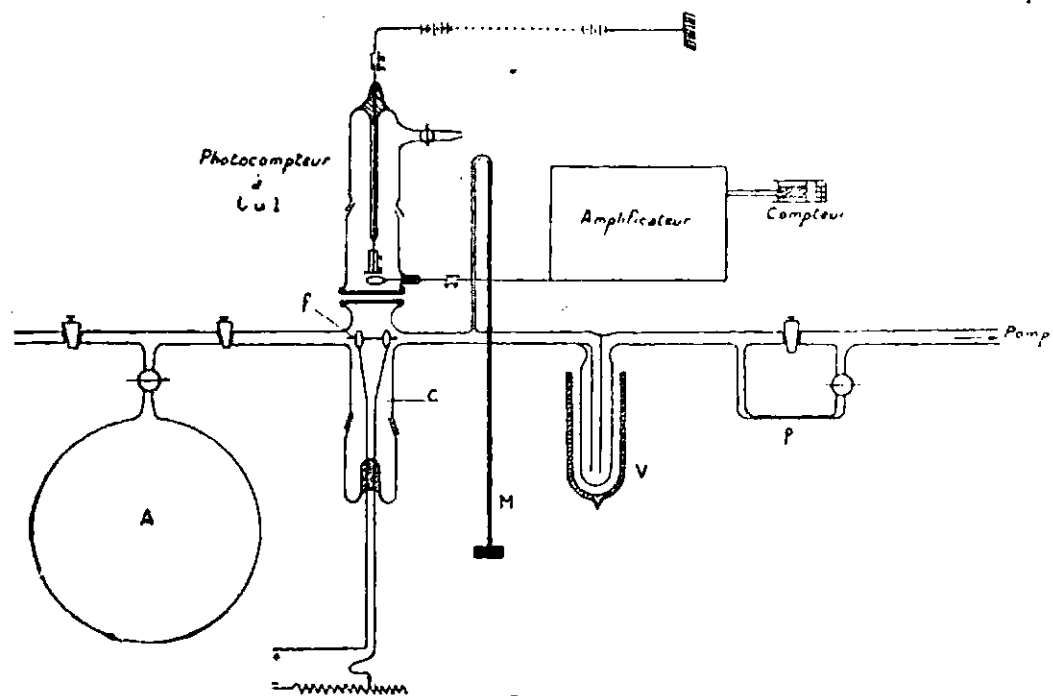


Fig 1

Preuves de l'origine chimique du rayonnement.

L'émission de lumière ultraviolette par oxydation d'un filament de carbone n'est observée que si ce dernier est porté à une température supérieure à 1.000° C; or, à cette température, le filament est nettement incandescent. Aussi, peut-on se demander si le rayonnement ultraviolet observé n'est pas uniquement dû à cette incandescence et non à la réaction d'oxydation. L'expérience montre que l'ultra-violet du rayonnement du corps noir à la température à laquelle le filament est

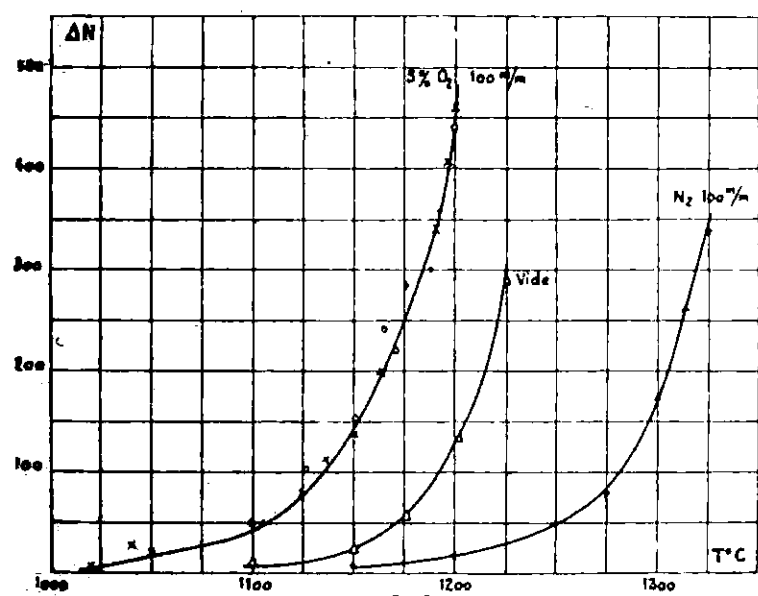


Fig 2

porté n'est, en réalité, qu'une faible part du rayonnement total observé. Ainsi en portant le filament à la même température, dans les mêmes conditions de pression, dans une atmosphère oxydante et dans de l'azote pur, on obtient, ainsi que le montre la figure 2, des intensités de rayonnement extrêmement différentes; par exemple, à 1200° C, dans l'azote pur, l'intensité du rayonnement ultraviolet décelable au compteur à Cul représente à peine les 4 0/0 de l'énergie lumineuse observée en atmosphère oxydante.

On peut d'ailleurs vérifier quantitativement que le rayonnement émis par le filament dans l'azote pur est bien le rayonnement ultraviolet du corps noir à la température considérée.

La formule de Planck-Wien donne l'intensité, B , de l'émission pour une fréquence ν :

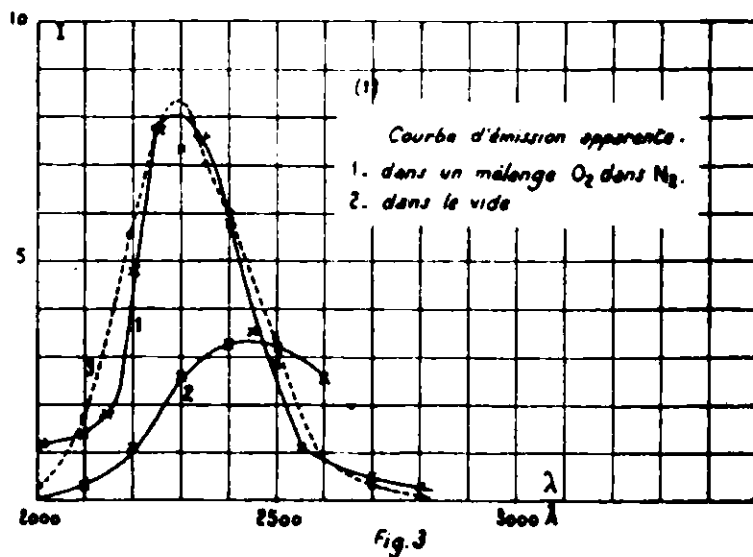
$$B = C \nu^3 e^{-\frac{h\nu}{kT}}; \quad \text{Log } B = \text{Log } C \nu^3 - \frac{h\nu}{kT}$$

où h représente la constante de Planck, k la constante de Boltzmann et T la température absolue. En admettant, en première approximation, que la détection par les photocompteurs à Cul se fait monochromatiquement et en désignant par ΔN l'accroissement des décharges du compteur, on a:

$$\text{Log } \Delta N = C' - \frac{h\nu}{kT}$$

L'expérience montre effectivement (fig. 3) qu'en portant en abscisse $\frac{1}{T}$ et en ordonnée $\log \Delta N$, on obtient avec une bonne approximation une droite dont la pente, égale à $\frac{h\nu}{kT}$, permet de déterminer la fréquence du rayonnement. La moyenne de 17 expériences effectuées sous 100 mm d'azote donne $N/h\nu = 128 \pm 7,5$ kg cal. ce qui conduit pour la longueur d'onde moyenne à 2218 Å alors que la longueur d'onde correspondant à la sensibilité maximum du photocompteur est de 2300 Å. Cette concordance peut être considérée comme d'autant plus satisfaisante que la sensibilité du photocompteur au lieu d'être monochromatique s'étend dans un domaine allant de 1900 Å à 2700 Å, mais avec un maxima très accentué à 2300 Å.

On peut trouver une autre confirmation quantitative de la nature thermique du rayonnement observé dans l'azote pur en calculant le nombre de photons émis par le filament considéré comme un corps noir. C'est ainsi qu'à la température de 1227°C, pour une bande spectrale correspondant à la sensibilité du photocompteur (2300 Å), en tenant compte de la surface du filament (0,4 cm²) et de l'angle solide d'émission $\left(\frac{1}{500}\right)$ on obtient 10⁴ photons tombant par minute sur la photocathode de la cellule.



D'autre part, la mesure directe donne, dans les mêmes conditions, pour l'accroissement des décharges du compteur: $\Delta N = 10$ à 15 par minute, comme la sensibilité absolue de celui-ci est de l'ordre de 10⁴, le nombre de photons incidents, mesuré, est donc de 1.10⁴ à 1.5.10⁴, égal par conséquent à celui calculé à partir des lois du rayonnement du corps noir.

L'émission ultraviolette observée dans l'azote pur s'identifie donc bien à un rayonnement de corps noir et les valeurs beaucoup plus élevées de l'intensité d'émission en milieu oxydant doivent être incontestablement attribuées au processus chimique dont le filament est alors le siège.

On devrait naturellement pouvoir effectuer une vérification analogue en atmosphère raréfiée. Malheureusement, lorsqu'on opère à des pressions inférieures à 10 mm Hg, des phénomènes compliqués apparaissent : on observe un accroissement notable de l'intensité émise dans le vide (fig. 2).

Mais ces effets ne sont pas dus à un processus chimique, on les observe, en effet, également quand on remplace le filament de carbone par un fil de platine. De plus, l'émission est augmentée dans un rapport considérable si le chauffage du fil est effectué avec un courant alternatif ou si l'on frotte légèrement les parois de verre de la chambre de combustion.

Ces effets observés sont vraisemblablement dus à une triboluminescence du verre (Pyrex) excitée par une émission thermoionique du filament qui ne peut apparaître que lorsque le libre parcours moyen des électrons est assez grand. Quoi qu'il en soit, cette émission secondaire dans le vide nous a empêché d'étudier la combustion du carbone à basse pression; mais l'expérience montre que l'émission du type thermoionique devient complètement négligeable quand la pression des gaz est supérieure à 50 mm de Hg; à de telles pressions, la combustion du carbone dans l'oxygène pur est tellement rapide qu'il y a inflammation. C'est la raison pour laquelle, afin de ralentir la combustion, nous avons utilisé des mélanges gazeux d'oxygène dilué dans de l'azote.

L'intensité de la luminescence est fonction du débit du courant gazeux; elle croît d'abord avec le débit, passe par un maximum pour un débit de l'ordre de 10^{-5} mol. sec. et diminue légèrement pour un courant de 10^{-4} mol. sec.; la diminution étant de l'ordre de 15 0/0 environ. Cette diminution peut être attribuée soit au fait que les gaz ont moins de temps pour s'échauffer au voisinage du filament, soit, ce qui est plus vraisemblable étant donné les conclusions auxquelles nous serons amenés, à un entraînement par le flux gazeux des produits photogéniques qui, ainsi qu'on le verra, doivent être des molécules gazeuses (*). Ainsi, pour ces diverses raisons, nous avons choisi comme conditions les plus favorables des mélanges contenant environ 5 0/0 d'oxygène dans l'azote à des pressions totales de l'ordre de 100 mm et entraînés à un débit de 10^{-5} mol. sec.; conditions dans lesquelles ont été effectuées la plupart de nos expériences.

Reproductibilité des expériences.

Afin de vérifier la reproductibilité du phénomène, nous avons effectué des expériences dans des conditions aussi identiques que possible en changeant chaque fois le filament. A titre d'exemple, le tableau contient le nombre des décharges par minute du photocompteur correspondant à une série d'expériences faites avec un mélange contenant 5 0/0 d'oxygène dans l'azote à un débit de $5 \cdot 10^{-5}$ mol. sec., la température du filament étant de 1200° C.

TABLEAU I.

Temps en minutes	Nombre de décharges dues à l'oxydation par minute			
	1 ^{re} expérience	2 ^e expérience	3 ^e expérience	4 ^e expérience
1	170	113	109	150
2	123	141	93	158
3	137	101	120	100
4	130	112	80	94
5	134	178	108	112
6	128	110	86	165
7	143	99	78	123
8	150	127	119	94
9	221	127	112	113
10	207	149	124	108
Moyenne sur 10 minutes	155 ± 12	126 ± 9	103 ± 8	122 ± 11
Moyenne = 126 ± 10				

Cet exemple n'a pas été choisi parmi les expériences les meilleures. En fait, que l'étude de l'émission accompagnant la combustion du carbone peut être effectuée quantitativement à l'aide de photocompteurs à Cul avec une précision satisfaisante qui est, en moyenne, environ de 10 0/0. Il est difficile d'obtenir beaucoup mieux, d'abord parce que la température du filament n'est pas uniforme sur toute

(*) Dans ce cas, le calcul approché montre que la durée approchée de vie de la molécule serait de l'ordre de la seconde.

sa longueur, est elle plus élevée au milieu qu'au bord; en outre, pendant l'oxydation, la section diminue et il faut constamment régler le courant de chauffage ce qui est une opération souvent assez délicate.

Spectre de l'émission.

La détermination du spectre d'émission du phénomène a été effectuée par la même méthode qui a déjà été utilisée antérieurement (4) pour obtenir le spectre d'émission ultraviolet d'un certain nombre de processus photogéniques (dissociation thermique des azotures, dissociation électrolytique de l'acide azohydrique et de ses sels, polarisation anodique du tantale, de l'aluminium, cristallisation du chlorure de sodium...). Rappelons que dans cette méthode la réaction est disposée devant la fente d'entrée d'un monochromateur de grande luminosité à optique de quartz, un photocompteur étant placé devant la fente de sortie. En rapportant pour chaque domaine de longueur d'onde les réponses du compteur à sa courbe de sensibilité spectrale préalablement déterminée, il est facile d'obtenir l'intensité de l'émission en fonction de la longueur d'onde.

Pour avoir à la sortie du monochromateur des réponses assez grandes, il fallait opérer dans les conditions où l'oxydation du filament était assez rapide; aussi en raison de la courte durée de vie du filament, nous avons mesuré le nombre des décharges sur des temps de 30 secondes. Après avoir déterminé le nombre de décharges spontanées en l'absence du phénomène, on mesurait l'intensité de la luminescence de combustion à 2600 Å, valeur prise comme longueur d'onde de référence; puis, après une série de mesures à différentes longueurs d'onde afin de contrôler la stabilité du compteur, on déterminait de nouveau l'intensité pour la longueur d'onde standard. Le tableau II résume les résultats obtenus avec un mélange gazeux d'oxygène à 5 0/0 dans l'azote s'écoulant avec un débit de 5.10^{-4} mol. sec.

TABLEAU II.

Longueur d'onde en Å	Intensité relative de la chimie-luminescence à 1300°	Sensibilité spectrale du photo-compteur	Intensité
2000	1,25	0,2	6,1
2050	—	0,8	—
2100	1,4	1,7	0,8
2150	1,8	3,4	0,53
2200	4,8	6,3	0,76
2250	7,7	7,7	1,0
2300	7,3	8,3	0,88
2350	7,6	7,0	1,08
2400	5,8	6,0	0,96
2450	3,5	4,4	0,79
2500	2,9	3,3	0,88
2550	1,1	1,9	0,58
2600	1,0	1,0	1,00
2650	0,7	0,6	1,16
2700	0,5	0,3	1,66
2800	0,2	0,1	2,00

La deuxième colonne du tableau II contient les valeurs de l'intensité relative de l'émission en prenant comme unité l'intensité du rayonnement à 2600 Å; la troisième représente la courbe de brillance spectrale du photocompteur déterminée pour chaque photocellule; enfin, la quatrième donne les valeurs de l'intensité, compte tenu de sensibilité spectrale du comptephotons.

On peut en conclure que la chimie-luminescence de la combustion du carbone ne présente pas des bandes nettes entre 1900 Å et 2700 Å, le spectre est continu ainsi que le montrent les nombres de la 4^e colonne du tableau.

Il n'en est pas ainsi, comme on devait d'ailleurs s'y attendre, pour le rayonnement observé dans le vide qui est, on l'a vu, d'une tout autre origine. La courbe 2 de la figure 3 montre l'allure spectrale apparente de l'émission dans le vide à 1400° C. La courbe obtenue dans le vide est nettement décalée vers les grandes longueurs d'onde par rapport à la courbe (1) obtenue dans le mélange azote oxygène. Au surplus si l'on tient compte dans ce cas de la brillance spectrale du photocompteur, on obtient une courbe qui croît rapidement avec la longueur d'onde (rayonnement du corps noir).

Détermination de l'énergie d'activation du processus photogénique.

Si l'on admet que l'augmentation ΔN du nombre des décharges du compteur est proportionnelle à la constante de vitesse du processus élémentaire, on a : $\Delta N = K e^{-\frac{W}{RT}}$ où R et T représentent respectivement la constante des gaz et la température absolue du filament et W l'énergie d'activation du processus photogénique. En traçant les courbes représentant la variation de $\log \Delta N$ en fonction de $\frac{1}{T}$, on doit donc avoir des droites dont la pente donne l'énergie d'activation.

$$\text{Log } \Delta N = K. - 0,43. \frac{W}{T}.$$

Pratiquement, cette détermination exige que l'étude de l'intensité d'émission en fonction de la température soit faite en maintenant toutes les autres conditions identiques à elles-mêmes, en particulier la grandeur et l'état de surface du filament de carbone. Pour ces raisons, l'expérience doit être effectuée dans des conditions de combustion lente et aussi rapidement que possible. A cette fin, on faisait varier progressivement la température par échelons de quelques dizaines de degrés et on mesurait l'intensité de l'émission pour des intervalles de temps de 15 secondes. De cette manière, en cinq à six minutes, période de temps pendant laquelle les conditions restaient sensiblement constantes, on pouvait déterminer la variation de l'intensité lumineuse en fonction de la température par valeurs croissantes de cette variable et retour dans les mêmes conditions à la température de départ. En fait, on obtenait par valeurs décroissantes de la température des résultats identiques à ceux obtenus par valeurs croissantes, indice que la surface de réaction variait d'une façon négligeable. Mais, si la rapidité de l'opération favorise la reproductibilité du phénomène, elle diminue par contre la précision des mesures qui est basée ainsi qu'on l'a déjà vu, sur une détermination statistique. A ce point de vue, 15 secondes représentent une limite d'utilisation convenable des photocompteurs, aussi pour obtenir des résultats quantitatifs satisfaisants, avons-nous calculé

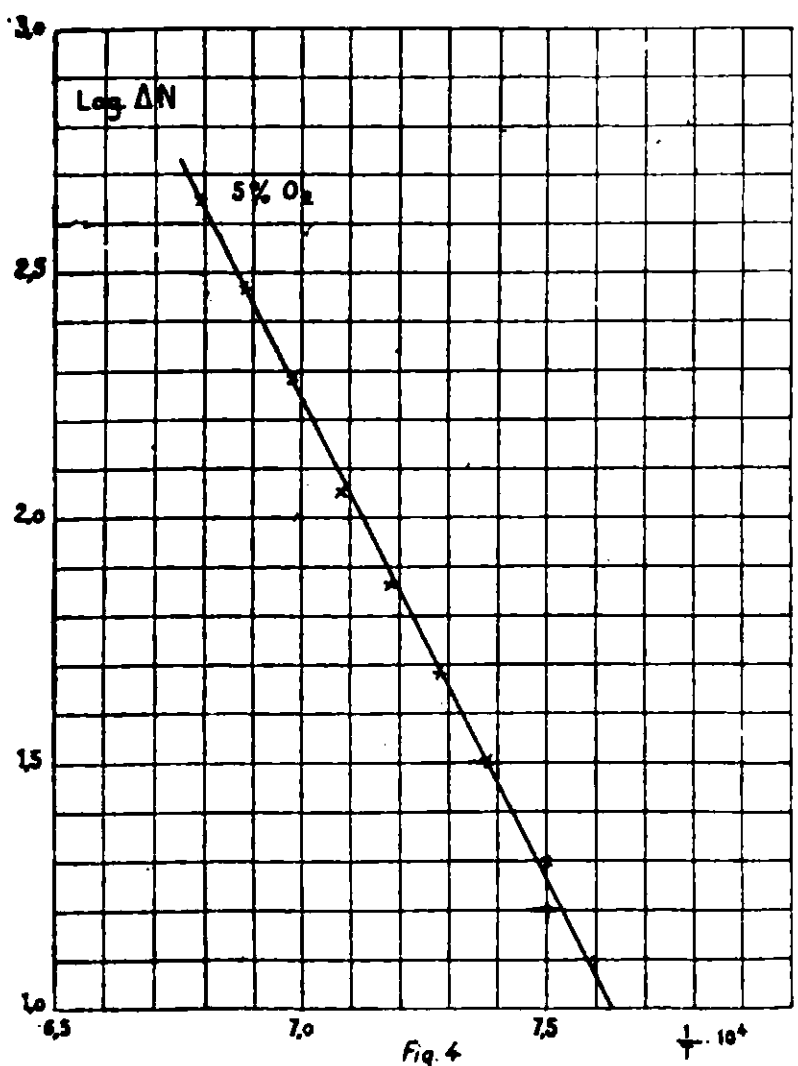


Fig. 4

l'énergie d'activation en prenant la moyenne d'un assez grand nombre de déterminations. Ainsi qu'en témoigne la figure 4, donnée à titre d'exemple, pour une série de mesures, l'expérience montre que l'on obtient bien, comme l'exige la formule d'Arrhénius, des droites en portant en abscisses $\frac{1}{T}$ et en ordonnées $\log. \Delta N$.

TABLEAU III.

Intervalle de température C°	W en kg-calories
1060-1170	96
1055-1185	78
1085-1195	102
1080-1230	94
1060-1230	84
1075-1245	76
1075-1250	67
1100-1255	79
1100-1250	90
1080-1230	76
1100-1220	93
1070-1220	86,5
1080-1215	96
1080-1200	81
1080-1200	82
1060-1200	78
1060-1205	84
1045-1200	74
1045-1200	81
1040-1190	67,5
1075-1225	76
1060-1120	96
1050-1175	82
1090-1220	74
1100-1225	86,5
1100-1200	96,5
1085-1205	90
1085-1205	97
1085-1205	87

Moyenne des 29 expériences.... 84 ± 4 kg-cal.

Nous avons cherché à voir si cette énergie d'activation était fonction de la pression totale ainsi que la pression partielle de l'oxygène. Les deux facteurs semblent jouer un rôle mais les mesures quantitatives à des pressions très différentes de celles dans lesquelles les résultats précédents ont été obtenus sont extrêmement délicates, car en augmentant les pressions, la combustion devient rapide et la reproductibilité des mesures est alors insuffisante. A cause de cette difficulté, il ne nous a pas été possible de mettre en évidence, d'une manière nette, l'influence de la pression partielle de l'oxygène. En ce qui concerne le rôle de la pression totale et en faisant les réserves que comportent les difficultés de mesure dans ce domaine, il semble cependant que l'énergie d'activation ait une tendance à diminuer quand la pression totale augmente; signalons que nous avons obtenu dans un mélange d'azote à 5 % d'oxygène sous la pression de 250 mm de Hg, une énergie d'activation dont la valeur moyenne était de 68 ± 2 kg-cal. Par contre, dans le domaine des pressions plus petites que 100 mm de Hg, la variation de l'énergie d'activation est plus faible : ainsi, à 50 mm de pression totale, sa valeur est égale à 90 kg-cal.

Mécanisme de l'émission.

Ainsi que nous l'avons vu, les résultats de Lothar-Meyer établissent que l'oxydation du carbone peut se faire suivant deux processus : entre 1000°C et 1300°C la réaction, du premier ordre (proportionnalité à la pression) est représentée par :



au-dessus de 1500°C , la réaction, d'ordre zéro, obéit au schéma :



La réaction du premier type est liée à la dissolution dans le carbone de l'oxygène dont les molécules se disposent entre les surfaces des cristaux de graphite dans lesquels les atomes de carbone sont unis suivant des hexagones. Cette dissolution doit être rapprochée du mécanisme de la formation des « acides graphitiques » établi par Hoffmann (5), Frenzel et Csolan (6) qui ont montré au moyen des

spectres de rayons X que les plans des hexagones, perpendiculaires à l'axe senaire d'un cristal de graphite, s'écartent à mesure que s'insèrent entre eux les molécules d'oxygène. (Voir M. Mathieu : les réactions topo-chimiques.)

On conçoit ainsi que la dissolution de l'oxygène diminue la solidité de l'édifice cristallin. Dans ces conditions, un choc suffisamment violent d'une molécule d'oxygène de la phase gazeuse et dans une région convenable, est alors capable, par destruction de l'assemblage superficiel, de donner pour chaque choc efficace, ainsi que le montre le schéma de la figure 5, deux molécules de CO_2 et deux molécules de CO .

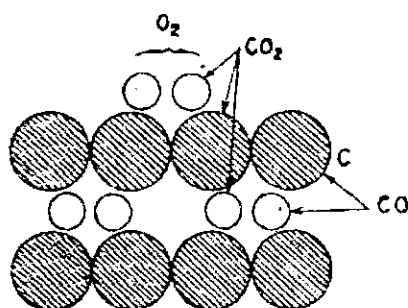


Fig. 5

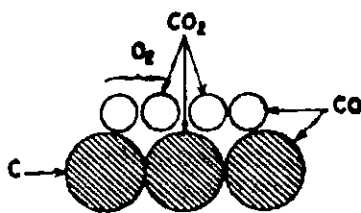


Fig. 6

Mais lorsque la température est plus élevée, le phénomène de dissolution devient négligeable et l'on ne doit considérer alors qu'un processus d'adsorption qui, ainsi que I. Langmuir, le premier, l'a montré, n'est pas un simple phénomène capillaire mais un véritable acte chimique. Tous les auteurs qui, dans ces dernières années, se sont préoccupés du mécanisme de la combustion du carbone sont d'ailleurs d'accord pour reconnaître la formation d'un film superficiel organisé.

Eucken, en particulier, a étudié en détail le phénomène de l'attaque superficielle du carbone par l'oxygène et a montré que celle-ci devait se produire par fixation de l'oxygène sur les atomes de carbone des bords et orientation de telle manière que chaque atome de carbone se trouve en définitive placé entre deux molécules d'oxygène. Sans reprendre dans leur détail les schémas et les raisonnements donnés par Eucken pour rendre compte de la probabilité de cette configuration, admettons simplement que la fixation de l'oxygène se fait en donnant lieu conformément au schéma de la figure 6 à un complexe superficiel dont le motif élémentaire serait C_2O_4 . Dans ces conditions, on voit bien que la dissociation d'un tel complexe donne conformément à l'expérience :



Ces données précisées, nous allons établir que l'émission de lumière est due à la réaction du deuxième type; or, celle-ci a été observée par Lothar-Meyer dans un domaine de température plus élevé que celui où nous avons nous-mêmes enregistré l'émission.

Mais cet écart n'est pas surprenant si l'on songe que dans une certaine région de température, les deux mécanismes doivent se superposer. Entre 1000° et 1300°C , le processus de dissolution est de beaucoup le plus important; mais le photocompteur à CuI , en raison de sa sélectivité et de sa haute sensibilité qui permet de déceler, ainsi qu'on le sait des processus intermédiaires portant sur quelques dizaines de molécules élémentaires, enregistre facilement les effets de la réaction du deuxième type alors que celle-ci échappe au contrôle de l'analyse chimique. D'ailleurs, les expériences de Lothar-Meyer montrent que la vérification du processus de « dissolution » se fait avec une précision relativement faible et qu'au surplus, entre 1300° et 1500° , les résultats sont peu reproductibles et, d'après lui, non interprétables.

La sensibilité spectrale du photocompteur à CuI s'étend jusqu'à $2000 \text{ \AA}$, valeur dont le quantum correspond environ à 150 kg-cal par molécule-gramme; par suite, la réaction élémentaire qui est responsable du rayonnement doit être capable de libérer une égale quantité d'énergie.

Les chaleurs de formation de CO et de CO_2 , produits de la combustion, sont respectivement en kg-cal 26 et 94; elles sont évidemment beaucoup trop faibles pour rendre compte du quantum émis.

Si l'on se reporte aux schémas des figures 5 et 6 des deux processus d'oxydation, on pourrait, théoriquement, admettre que toute la chaleur dégagée par l'un ou l'autre des mécanismes est condensée sur une seule molécule (CO ou CO_2).

On trouverait ainsi pour la réaction du type (1) 250 kg-cal et pour l'autre 142 kg-cal . Mais il est facile de montrer que la probabilité de telles accumulations d'énergie est sinon nulle, du moins extrêmement petite. Il est plus rationnel de penser que la molécule responsable de l'émission doit emprunter l'énergie qu'elle libérera

ultérieurement sous forme de lumière à un acte de transfert aussi simple que possible.

Parmi les mécanismes de transfert dont la probabilité ne correspond pas à un acte exceptionnel, on a souvent montré, dans les réactions par chaîne, que la transmission de la réaction peut se faire, particulièrement dans le cas où l'un des processus élémentaires est exothermique, grâce à une quantité d'énergie, $W + Q$, égale à la somme de l'énergie d'activation et de l'énergie interne du processus; on a là une accumulation d'énergie en une seule étape infiniment plus probable que les accumulations successives qui ne peuvent être que quasi miraculeuses. Dans ces conditions, dans l'oxydation du carbone, l'émission serait due au retour à l'état normal de molécules ayant un taux d'excitation égal à $W + Q$.

Considérons donc, de ce point de vue, les deux processus dont peut être le siège la combustion du carbone.

Considérons tout d'abord la réaction $4 C + 3 O_2 \rightarrow 2 CO + 2 CO_2$, dont l'énergie d'activation est de 20 kg-cal environ, si l'on suppose que c'est la molécule de CO qui est excitée, on trouve pour $W + Q$, 46 kg-cal. Mais, en attribuant l'excitation à la molécule de CO_2 , on obtient pour $W + Q$ des nombres voisins de 114 kg-cal. Toutes ces valeurs sont insuffisantes pour rendre compte de la grandeur du photon émis et comme, par ailleurs, l'énergie d'activation mesurée au moyen des compteurs est de 85 kg-cal, nous sommes en droit de conclure que la réaction du premier type liée à l'absorption de l'oxygène par le carbone n'est pas la cause de l'émission lumineuse.

Soit maintenant le processus $3 C + 2 O_2 \rightarrow C_2O_4 \rightarrow 2 CO + CO_2$. Si l'on admet $W = 80$ kg-cal, on obtient pour $W + Q$ une énergie de 106 kg-cal quand c'est la molécule de CO qui est excitée et de 174 kg-cal quand c'est la molécule de CO_2 . On voit, par conséquent, que c'est l'excitation de la molécule d'acide carbonique qui est vraisemblablement responsable, par désactivation, de l'émission ultraviolette observée.

Enfin, le fait que les données de la cinétique de la réaction globale conduisent à une énergie d'activation de 80 kg-cal valeur très voisine de celle que l'on peut déterminer par la méthode photogénique, permet de penser que le dernier procédé donne la mesure de l'énergie d'activation de la réaction élémentaire de formation du complexe et que ce processus doit être le plus lent.

Il eut été particulièrement intéressant de confirmer ces conclusions par des considérations spectrales basées sur les niveaux d'excitation des molécules de CO et de CO_2 , et c'est la raison qui nous a fait déterminer le spectre de l'émission, donné plus haut. Malheureusement, d'une part les niveaux de ces molécules sont extrêmement rapprochés les uns des autres et, d'autre part, le spectre de l'émission s'est présenté, sans doute en raison de la précision insuffisante des mesures, sous forme d'une très large bande d'intensité sensiblement constante dans le domaine examiné.

Mais on peut, par une voie extrêmement différente, confirmer les conclusions précédentes et préciser le rôle important joué dans le mécanisme de la combustion du carbone par les quanta de grande énergie (150 kg-cal) dont l'analyse photogénique révèle l'existence.

Si l'on examine les données des expériences de Lothar-Meyer l'action des molécules d'oxygène sur le filament de carbone étant faite, dans tous les cas, à des pressions où la théorie cinétique des gaz est applicable, on peut, grâce à elle, calculer le nombre total, N , des chocs de O_2 sur le carbone. Ce nombre est donné par :

$$N = \frac{3,5 \cdot 10^9}{\sqrt{M \cdot T}} p$$

où p désigne la pression en 10^{-2} mm de mercure, M la masse moléculaire, T la température absolue de l'atmosphère gazeuse, N étant exprimé en micromolécules par minute et par cm^2 de surface. D'autre part, si E désigne l'énergie d'activation du processus, le nombre, n , dans le même temps, de chocs efficaces, c'est-à-dire suivis

de réaction est donné par : $n = N e^{-\frac{E}{R \cdot T}}$. Enfin, on peut comparer les valeurs ainsi calculées au nombre, m , de molécules d'oxygène consommées dans les mêmes conditions.

Le tableau suivant qui contient les résultats de ces comparaisons pour les deux types de réaction, montre que dans le cas de la réaction s'effectuant par dissolution préalable de l'oxygène n et m sont du même ordre de grandeur, ce qui signifie que chaque rencontre efficace est suivie de réaction.

Mais, si l'on fait la même comparaison pour le processus d'oxydation du deuxième type, on constate que le nombre de chocs efficaces calculé à partir de la théorie cinétique des gaz est extrêmement faible par rapport au nombre de molécules d'oxygène consommées dans le même temps.

On peut en conclure ainsi que le confirme d'ailleurs l'ordre zéro de la réaction dans ce domaine de température que l'activation directe par choc est totalement

impuissante à rendre compte de la vitesse d'oxydation observée expérimentalement. Il faut donc faire appel à une autre source d'énergie d'activation.

TABLEAU IV.

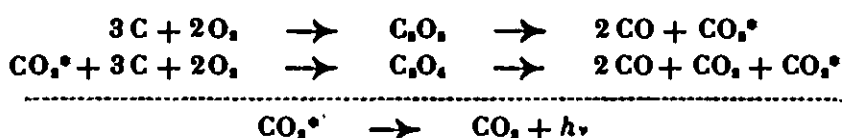
Réaction: $4\text{ C} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{ CO}_2 + 2\text{ CO}$
 $W = 20\text{ kg-cal.}$

T	Pression en m/m Kg.10 ³	N	n	m
1160	2,6	90	0,16	0,3
1160	11,4	3820	0,59	0,6
1160	16,2	504	0,25	0,76
1160	109,3	3.650	0,66	0,7
1160	111,0	3.700	0,67	0,8
1390	111,0	37.000	52,0	2,50
1520	12,1	400	0,56	0,62
1520	16,2	504	0,25	0,81
1520	600	20.000	27,0	36,0

Réaction: $3\text{ C} + 2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{ CO} + \text{CO}_2$
 $W = 90\text{ kg-cal.}$

T	Pression en m/m Kg.10 ³	N	n.10 ³	m
1910	8,6	265,7	1,60	0,21
1916	10,7	318,3	2,12	0,32
1960	2,1	64,9	0,7	0,40
1960	10,3	318,3	3,4	0,60
2050	1,9	58,7	1,80	0,93
2050	8,6	265,7	8,0	1,21
2050	10,7	830,6	9,90	0,95
2050	10,7	380,6	9,90	1,30
2050	70	216,3	6,8	11,2

On est ainsi conduit à admettre que la réaction s'effectue par chaîne dont la transmission se fait grâce à l'énergie des molécules activées de CO_2 , dont l'émission ultraviolette révèle l'existence. On peut alors représenter l'ensemble de la réaction d'oxydation par le schéma :



On conçoit ainsi que l'émission ultraviolette, enregistrée grâce au compteur photoélectrique soit très faible; son intensité est, en effet, d'autant plus petite que la chaîne est elle-même plus longue; mais elle représente une donnée de toute première importance puisqu'elle fournit la preuve de l'existence de transferts d'énergie indispensables à l'acte chimique.

Conclusions.

L'analyse photogénique de la combustion du carbone fournit donc des précisions particulièrement intéressantes sur le mécanisme intime de la réaction, principalement sur la nature du processus superficiel qui s'effectue dans le domaine des hautes températures où le phénomène de dissolution de l'oxygène dans le carbone peut être considéré comme négligeable.

Au surplus, ces données permettent de répondre aux réserves qui ont parfois été faites en ce qui concerne l'intérêt que le chimiste devrait porter à ces phénomènes d'émission. En se basant sur le nombre souvent faible de photons émis dans les processus photogéniques, certains ont parfois estimé qu'il ne s'agissait là que de phénomènes secondaires n'ayant que de lointains rapports avec l'acte chimique essentiel. Si les faits précédents ne paraissent pas suffisamment convaincants, il est facile d'apporter, pour ainsi dire, une preuve quantitative du rôle essentiel que jouent dans le mécanisme profond de la réaction les transferts d'énergie par quanta dont la lumière perçue est en quelque sorte le message.

Nous avons vu, en ce qui concerne la réaction $3\text{ C} + 2\text{ O}_2 \rightarrow 2\text{ CO} + \text{CO}_2$, que le nombre de chocs efficaces, n , de molécules de O_2 sur le graphite, calculé par la théorie cinétique des gaz en tenant compte de l'énergie d'activation n'était pas suffisant pour rendre compte du nombre m , de molécules d'oxygène consommées dans les mêmes conditions, ainsi est-on conduit à admettre que la combustion s'effectue grâce à une transmission par chaîne. L'amorçage initial de l'acte chimique peut être attribué à un choc suffisamment énergétique, après quoi la chaîne se propage jusqu'à sa coupure par désactivation avec émission de lumière. Dans ces conditions,

le nombre moyen des maillons est donné par le rapport $\frac{m}{n}$.

Le tableau V contient les valeurs de la longueur de la chaîne calculées de cette manière à plusieurs températures et à différentes pressions.

D'un autre côté, on peut également calculer cette grandeur à partir des résultats relatifs à l'émission ultraviolette. Comme nous avons supposé que le mécanisme de propagation se faisait grâce aux quanta de grande énergie, le nombre total, μ , pour une quantité m d'oxygène consommé, compte tenu de ce fait que 1 quantum

correspond à 2 molécules de O_2 , est donné par $\mu = \frac{1}{2} \mathcal{N} \cdot m$ ou $\mathcal{N}$ représente le nombre d'Avogadro.

TABLEAU V.

$p \cdot 10^3$ m/m Hg	T	Micro- mol. O ₂ consom. par minute m	$e - \frac{80}{RT}$	n. nombre de chocs efficaces en micro- mol./min.	m/n	$e - \frac{90}{RT}$	n. nombre de chocs efficaces en micro- mol./min.	m/n
10,3	1960	0,06	$1,42 \cdot 10^{-8}$	$4,5 \times 10^{-7}$	$1,82 \cdot 10^{-8}$	$1,10 \cdot 10^{-10}$	$3,18 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^8$
2,1	—	0,04	—	0,91	$4,0 \cdot 10^{-8}$	—	0,65	6
90	—	0,06	—	$8,92 \times 10^{-8}$	$1,28 \cdot 10^{-8}$	—	$27,81 \cdot 10^{-8}$	$1,8 \cdot 10^8$
1,6	2050	0,12	$3,55 \cdot 10^{-8}$	$9,50 \times 10^{-7}$	$1,27 \cdot 10^{-8}$	$3,17 \cdot 10^{-10}$	$8,4 \cdot 10^{-8}$	$1,4 \cdot 10^8$
1,9	—	0,09	—	$2,06 \times 10^{-7}$	$3,6 \cdot 10^{-8}$	—	$1,78 \cdot 10^{-8}$	$5,0 \cdot 10^8$
70 0	—	0,11	—	$7,70 \times 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-8}$	—	$6,85 \cdot 10^{-8}$	$1,6 \cdot 10^8$
8,6	1910	0,02	$7,95 \cdot 10^{-10}$	$2,1 \times 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$5,50 \cdot 10^{-11}$	$14,6 \cdot 10^{-8}$	$1,4 \cdot 10^8$
10,7	2050	0,09	$3,55 \cdot 10^{-8}$	$11,5 \times 10^{-7}$	$0,78 \cdot 10^{-8}$	$3,17 \cdot 10^{-10}$	$10,5 \cdot 10^{-8}$	$9 \cdot 10^8$
10,7	1910	0,03	$7,95 \cdot 10^{-10}$	$2,48 \times 10^{-7}$	$1,16 \cdot 10^{-8}$	$5,50 \cdot 10^{-11}$	$16,2 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^8$
10,7	2050	0,13	$3,55 \cdot 10^{-8}$	$11,5 \times 10^{-7}$	$1,35 \cdot 10^{-8}$	$3,17 \cdot 10^{-10}$	$10,5 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^8$
95	2050	0,11	$3,55 \cdot 10^{-8}$	100×10^{-7}	$0,1 \cdot 10^{-8}$	$8,17 \cdot 10^{-10}$	$64,0 \cdot 10^{-8}$	$1,2 \cdot 10^8$
0,6	2125	2,01	$6,31 \cdot 10^{-8}$	$1,23 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-8}$	$6,31 \cdot 10^{-10}$	$1,3 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^8$
8,0	—	2,51	$9,31 \cdot 10^{-8}$	$34 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-8}$	$6,31 \cdot 10^{-10}$	$3,6 \cdot 10^{-8}$	$5,5 \cdot 10^8$
0,85	2245	4,0	$2,24 \cdot 10^{-8}$	$1,98 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$2,0 \cdot 10^{-10}$	$2,1 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^8$
1,3	—	4,0	$2,24 \cdot 10^{-8}$	$7,4 \cdot 10^{-7}$	$54 \cdot 10^{-8}$	$2,0 \cdot 10^{-10}$	$8,0 \cdot 10^{-8}$	$5,0 \cdot 10^8$
261,0	—	4,5	$2,24 \cdot 10^{-8}$	$14,8 \cdot 10^{-7}$	$0,30 \cdot 10^{-8}$	$2,0 \cdot 10^{-10}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$2,8 \cdot 10^8$
0,30	2453	14,7	$8,92 \cdot 10^{-8}$	$2,3 \cdot 10^{-8}$	$0,6 \cdot 10^{-8}$	$1,13 \cdot 10^{-10}$	$3,6 \cdot 10^{-8}$	$4,1 \cdot 10^8$
15,6	—	14,7	$8,92 \cdot 10^{-8}$	$38,7 \cdot 10^{-8}$	$4,0 \cdot 10^{-8}$	$1,13 \cdot 10^{-10}$	$5,8 \cdot 10^{-8}$	$0,3 \cdot 10^8$

Enfin, en désignant par α (*) le nombre de quanta émis sous forme de photons par cm² de filament dans toutes les directions de l'espace, la longueur de la chaîne est également donnée par le rapport μ/α .

Les comparaisons entre elles des deux valeurs obtenues pour le nombre de maillons doivent être naturellement faites toutes conditions égales, or, les déterminations photogéniques correspondent à des températures plus faibles que celles des expériences cinétiques mais, par extrapolation des droites de la figure 4, on détermine aisément les intensités d'émission pour des températures où les expériences cinétiques ont été faites; cette extrapolation est parfaitement justifiée puisque la relation d'Arrhénius s'applique au domaine des températures élevées.

Pratiquement, l'extrapolation des valeurs de ΔN pour des températures élevées a été faite à partir de la relation :

$$\text{Log. } \Delta N = 14,96 - 0,4348 \cdot W.1/T$$

Le tableau contient quelques données relatives au calcul de la longueur de la chaîne à partir des données photogéniques.

Dans ce tableau VI on a donné les longueurs de la chaîne calculées pour des énergies d'activation photogéniques de 90 kg-cal et de 95 kg-cal valeurs qu'il est raisonnable de comparer aux résultats des calculs basés sur la cinétique. Il ne faut pas oublier, en effet, que les mesures cinétiques ont été faites à des pressions plus faibles que les mesures photogéniques, or, l'énergie d'activation déterminée à partir de ces dernières dépend de la pression.

Rappelons que pour $p = 200$ mm Hg, $W = 65$ kg-cal; $p = 100$ mm Hg, $W = 84$ kg-cal et $p = 50$ mm Hg, $W = 90$ kg-cal. Ces nombres montrent qu'à partir de $p = 100$ mm Hg, l'énergie d'activation varie très peu quand la pression s'abaisse. On peut ainsi admettre que l'énergie d'activation de la réaction photogénique pour les pressions qui correspondent aux expériences cinétiques est peu différente de 90 à 95 kg-cal.

Dans ces conditions, la comparaison des longueurs de chaîne contenues dans les tableaux V (colonne 6) et VI (colonnes 6 et 8) montrent que les valeurs du nombre de maillons déterminées photogéniquement et à partir des résultats de la cinétique sont donc du même ordre de grandeur.

Cette concordance remarquable confirme quantitativement l'existence des transferts d'énergie par quanta, transferts qui sont l'élément essentiel de la propagation de la réaction puisque l'on vérifie, en définitive, qu'au total il y a autant de quanta produits que de molécules de O₂ exigées pour la combustion.

(*) Pour un filament de 0,4 cm de surface, un angle solide de $\frac{1}{500}$, $\alpha = 5 \cdot 10^8 \cdot \Delta N$; ΔN représentant l'accroissement du nombre de décharges pour 15 sec.

TABLEAU VI.

$$\mu = 3 \text{ m } 10^{17}$$

p.10° u./m.Hg	T	Micromol. O ₂ consommées par min. m	μ	$\mu_{100.000}$	$\mu/100.000$	$\mu_{100.000}$	$\mu/100.000$
10,8	1960	0,06	$1,8 \cdot 10^{10}$	$45,6 \cdot 10^{10}$	$0,4 \cdot 10^8$	$10,2 \cdot 10^{10}$	$1,8 \cdot 10^8$
2,1	—	0,04	1,2 —	45,6 —	0,25 —	—	1,2 · 10 ⁸
90	—	0,05	1,5 —	45,6 —	0,33 —	—	1,5 · 10 ⁸
8,8	3050	0,12	$3,6 \cdot 10^{10}$	$8,1 \cdot 10^{11}$	0,45 —	$16,2 \cdot 10^{10}$	$2,20 \cdot 10^8$
1,9	—	0,09	$2,7 \cdot 10^{10}$	$8,1 \cdot 10^{10}$	0,33 —	—	$1,0 \cdot 10^8$
70,0	—	0,11	$8,3 \cdot 10^{10}$	$8,1 \cdot 10^{11}$	0,41 —	—	$2,05 \cdot 10^8$
8,6	1010	0,02	$0,10^{10}$	$25,6 \cdot 10^{10}$	0,23 —	$4,56 \cdot 10^{10}$	$1,8 \cdot 10^8$
10,7	2050	0,00	$2,7 \cdot 10^{10}$	$8,1 \cdot 10^{11}$	0,33 —	$16,2 \cdot 10^{10}$	$1,65 \cdot 10^8$
—	1010	0,03	$9,0 \cdot 10^{10}$	$25,6 \cdot 10^{10}$	0,35 —	$4,56 \cdot 10^{10}$	$1,97 \cdot 10^8$
—	2050	0,13	$3,9 \cdot 10^{10}$	$8,1 \cdot 10^{11}$	0,48 —	$16,2 \cdot 10^{10}$	$2,42 \cdot 10^8$
95	—	0,11	$3,3 \cdot 10^{10}$	$8,1 \cdot 10^{11}$	0,41 —	$16,2 \cdot 10^{10}$	$2,05 \cdot 10^8$
0,06	2125	2,01	$5,03 \cdot 10^{17}$	$34,5 \cdot 10^{10}$	$1,75 \cdot 10^8$	$8,10 \cdot 10^{11}$	$7,7 \cdot 10^8$
18,0	—	2,01	$5,08 \cdot 10^{17}$	$34,5 \cdot 10^{11}$	$1,75 \cdot 10^8$	$8,10 \cdot 10^{11}$	$7,7 \cdot 10^8$
0,35	2245	4	$12 \cdot 10^{17}$	$10,25 \cdot 10^{10}$	$1,2 \cdot 10^8$	$26,1 \cdot 10^{11}$	$4,6 \cdot 10^8$
1,3	—	4	$12 \cdot 10^{17}$	$10,25 \cdot 10^{10}$	$1,2 \cdot 10^8$	$26,1 \cdot 10^{11}$	$4,6 \cdot 10^8$
215,0	—	4,5	$13,5 \cdot 10^{17}$	$10,25 \cdot 10^{10}$	$1,35 \cdot 10^8$	$26,1 \cdot 10^{11}$	$5,2 \cdot 10^8$
0,06	2405	14,7	$43,5 \cdot 10^{17}$	$6,45 \cdot 10^{10}$	$0,67 \cdot 10^8$	$15,2 \cdot 10^{10}$	$2,9 \cdot 10^8$
15,0	—	17,5	$52,5 \cdot 10^{17}$	$6,45 \cdot 10^{10}$	$0,80 \cdot 10^8$	$16,2 \cdot 10^{10}$	$3,2 \cdot 10^8$

En résumé, à partir de 1000° C, la combustion du carbone s'effectue suivant deux mécanismes : d'abord entre 1000° et 1300° C, la réaction est due à la dissolution de l'oxygène dans le carbone; elle a un caractère topochimique et l'énergie nécessaire à l'acte chimique est entièrement empruntée aux chocs des molécules d'oxygène de la phase gazeuse. Cette réaction n'est pas capable d'émettre de la lumière ultraviolette.

Au-dessus de 1500° C, l'oxydation s'effectue uniquement suivant un processus superficiel qui, lui, est photogénique; l'énergie cinétique des chocs des molécules d'oxygène de la phase gazeuse est impuissante à rendre compte des faits. La réaction se produit par chaîne dont le porteur est constitué par des quanta de grande énergie provenant de l'activation de molécules de CO₂; la coupure de cette chaîne s'accompagne de l'émission de photons ultraviolets résultant de la désactivation de ces mêmes molécules. En réalité, dans le domaine des températures allant de 1000° à 1300°, cette deuxième réaction se produit également mais la réaction de dissolution y est prépondérante.

Bien que la vitesse de réaction du deuxième type dans cette région soit extrêmement faible, elle est cependant suffisante pour que les compteurs photoélectriques puissent la déceler. Mais, au fur et à mesure que la température s'élève, la dissolution de l'oxygène dans le carbone diminue cependant que la vitesse de la réaction superficielle augmente et, au-dessus de 1500° C, seul intervient le processus photogénique.

(1) EUCSEN, *Lect. f. angew. Chem.*, 1930, 42, 987. — (2) Lothar MEYER, *Zeil. Phys. Chem.*, 1932, 17, 385; 1934, 40, 456. — (3) R. AUDUBERT et VAN DOORMAL, *C. R.*, 1933, 196, 1883; R. AUDUBERT, *C. R.*, 1907, 198, 1934; *C. R.*, 1935, 200, 918; *Journal de Chimie Physique*, t. VI, 1935, 451. — (4) R. AUDUBERT, *C. R.*, 1937, 205, 133; *C. R.*, 1938, 206, 146; R. AUDUBERT et C. RACZ, *C. R.*, 1939, 208, 1810; R. AUDUBERT et E. VERDIER, *C. R.*, 1939, 202, 1984; C. RACZ, *C. R.*, 1939, 209, 534. — (5) HOFFMANN, voir Bibl. Mathieu (M.). Réactions topochimiques. Hermann et C^{ie}, Ed., Paris. — (6) FRENZEL et GROLAN, voir Bibl. Mathieu (M.). Réactions topochimiques. Hermann et C^{ie}, Ed., Paris.

N° 50. — Remarques sur quelques courbes de neutralisation d'acides complexes; par MM. Émile CARRIÈRE et Henri GUITER (14.6.44).

La forme de la courbe, représentant les valeurs du pH en fonction des quantités d'acide et de base ajoutées à la solution d'un sel complexe alcalin, dépend de l'acide complexe étudié, du cation du sel complexe, de la nature de l'anion apporté pour diminuer le pH.

Au cours de nos préparations de vanadates (1) ou de molybdates (2) alcalins par cristallisation fractionnée à partir de solutions amenées à des pH variés, nous avons été conduits à mesurer le pH d'une prise d'essai de sel complexe alcalin en solution, lorsque nous lui ajoutons des quantités connues d'acide ou de base titrés.

M. Riza Berkem (3) a effectué les observations correspondant aux tungstates de sodium au cours de la préparation de sa thèse sous la direction de M. Carrière.

Des courbes de titrage potentiométrique ou de neutralisation de ce type ont déjà été tracées pour les vanadates de sodium (4), les molybdates de potassium, d'ammo-

nium (5) et de sodium (6), les chromates de sodium (7), les tungstates de sodium (8) et de potassium (5).

Nos résultats diffèrent assez souvent de ceux obtenus par les chercheurs précédents; en outre, ils permettent une étude systématique des divers facteurs susceptibles d'intervenir.

Notre mode opératoire a consisté à partir de solutions titrées de métavanadates (VO_2Li , VO_2Na , VO_2K), de chromate, molybdates et tungstate normaux (CrO_3Na , MoO_3Li , MoO_3Na , MoO_3K , $\text{MoO}_3(\text{NH}_4)$, WO_3Na) et à additionner chaque prise d'essai d'un certain volume d'acide (chlorhydrique ou acétique) ou de base (celle qui correspond au métal du sel étudié) titrés.

Nous n'avons pas étendu toujours à un même volume total avec de l'eau, comme d'autres chercheurs l'ont fait, et, en conséquence, nos solutions de pH moyen, de l'ordre de $\text{pH} = 7$ ont une molarité supérieure à celle des solutions de pH extrêmes. L'allure de la courbe ne s'en trouve pas sensiblement modifiée. Les pH ont été mesurés colorimétriquement au comparateur Hellige à 0,1 unité près.

TABLEAUX DES VALEURS DU pH OBTENUES.

Vanadates de lithium.

Chaque prise d'essai est de 25 cm³ contenant $\frac{8}{1000}$ VO_2Li mol g.

cm ³ ClH-N	pH	cm ³ HO Li-N	pH
6	3,7	1	8,5
5	3,7	4	9,1
4	4,4	8	9,3
3	6,2	12	9,6
2	6,4	16	9,8
1	6,6	20	10
0	7,8	24	10,4
		32	11,1

Les fortes additions d'acide provoquent la précipitation de produits rouges et le pH se fixe à 3,7.

Vanadates de sodium.

Chaque prise d'essai est de 25 cm³ contenant $\frac{8}{1000}$ VO_2Na mol g.

cm ³ ClH-N	pH	cm ³ HO Na-N	pH
10	1,6	2	10,2
9	1,7	4	11,8
8	1,8	8	11,8
7	2	12	11,9
6	2,3	16	12
5	2,8	20	12,1
4	5	24	12,2
3	6,7	28	12,3
		30	12,3

Vanadates de potassium.

Chaque prise d'essai est de 25 cm³ contenant $\frac{32}{1000}$ VO_2K mol g.

cm ³ Cl H-N	pH	cm ³ HOK-N	pH
12	2,9	2	9,1
10	2,9	8	9,9
8	5,6	16	10,5
6	6	24	11,6
4	6,4	32	12
2	6,8	40	12,4
0	8,1	48	12,7
		56	12,9
		64	13,1

Les fortes additions d'acide provoquent la précipitation de produits rouges et le pH se fixe à 2,9.

Sulfate de sodium.

Chaque prise d'essai est de 10 cm³ contenant $\frac{0,5}{1000}$ SO₄Na, mol g.

cm ³ ClH-N	pH	cm ³ HONa-0,1 N	pH
2	0,8	0	6,8
1	1	1	11,4
		2	11,6
cm ³ ClH 0,1 N		cm ³ HONa-N	
4	1,8	2	12,5
2	2,1		
1	2,5		

Chromates de sodium.

Chaque prise d'essai est de 10 cm³ contenant $\frac{0,5}{1000}$ Cr O₃ Na, mol g.

cm ³ ClH-N	pH	cm ³ HONa 0,1 N	pH
4	1,4	0	8,6
2	1,4	1	11,2
1	1,6	2	11,6
		5	11,6
cm ³ ClH 0,1 N		cm ³ HONa-N	
9	1,7	2	11,7
8	1,9		
7	2,1		
6	2,4		
5	2,5		
4	5,5		
3	6,1		
2	6,4		
1	7		

Molybdates de lithium.

Chaque prise d'essai est de 25 cm³ contenant $\frac{12,5}{1000}$ Mo O₃ Li, mol g.

cm ³ ClH-5-N	pH	cm ³ CH ₃ CO ₂ H pur	pH	cm ³ HOLi-N	pH
10	<0,2	20	2,8	1	11
8	0,2	10	3,4	2	11,4
6	0,3	2	4,4	3	11,4
5	0,7	1	5,2	5	11,5
4	1,8			8	11,6
3	4,8	cm ³ CH ₃ CO ₂ H-N		12	11,7
2	5,6	10	6	16	11,8
		6	6,3	20	11,9
cm ³ ClH-N		4	6,4	80	12
5	6,2	2	6,7	85	12,1
2	6,4	0	8,3	40	12,2
				45	12,3
				50	12,4
				60	12,5

Molybdates de sodium.

Chaque prise d'essai est de 25 cm³ contenant $\frac{10,5}{1000}$ MoO₃Na, mol g (et un excès de soude)

cm ³ ClH-N	pH	cm ³ CH ₃ CO ₂ H pur	pH	cm ³ HONa-N	pH
30	0,9	20	3,4	1	11,7
25	1,9	10	3,6	2	11,8
20	4,4	2	4,2	4	11,9
16	5,6	1	5,6	8	12,1
12	6,1			12	12,3
8	6,2	cm ³ CH ₃ CO ₂ H-N		16	12,4
6	6,3	8	6,2	20	12,5
4	6,6	4	6,8	80	12,6
2	9,4	2	9,4	35	12,6
1	10,6	1	10,6	40	12,7
		0	11,6	50	12,8
				60	12,8

Molybdates de potassium.

Chaque prise d'essai est de 25 cm³ contenant $\frac{12,5}{1000}$ MoO₃K₂ mol g.

cm ³ ClH-N	pH	cm ³ CH ₃ CO ₂ H pur	pH	cm ³ HOK-N	pH
50	0,2	20	2,8	1	11,6
40	0,3	10	3,8	2	12
80	0,5	2	4,6	4	12,4
25	0,8	1	4,8	8	12,5
20	1,5	cm ³ CH ₃ CO ₂ H-N		12	12,6
15	2,6			16	12,8
10	4,4	10	6,3	20	>12,8
6	5,6	7	6,5		
3	6,8	5	6,7		
1	7,3	2	7		
		0	7,5		

Les fortes additions d'acide provoquent la précipitation de produits blancs.

Molybdates d'ammonium.

Chaque prise d'essai est de 25 cm³ contenant $\frac{12,5}{1000}$ 5 Mo O₃, $\frac{2(\text{NH}_4)_2\text{O}}{5}$ mol g.

cm ³ ClH-5 N	pH	cm ³ CH ₃ CO ₂ H pur	pH	cm ³ HONH ₄ -N	pH
10	< 0,2	20	2,2	1	5,9
7	0,3	10	2,7	2	6,2
4	0,3	2	3,2	4	6,4
3	0,9	1	3,5	10	6,8
1	2,6	cm ³ CH ₃ CO ₂ H-N		cm ³ HONH ₄ -10 N	
cm ³ ClH-N		10	3,7	2	8,9
3	3	7	3,9	5	9,8
1	4,2	5	4	10	10,4
0	5,3	2	4,6		

Les fortes additions d'acide provoquent la précipitation de produits blancs.

Tungstates de sodium.

Chaque prise d'essai est de 20 cm³ contenant $\frac{10}{1000}$ WO₃Na₂ mol g.

cm ³ ClH-N	pH	cm ³ HONa-0,1 N	pH
10	1,1	4	10,6
9	1,6	20	>12,8
8	8		
7	5,6		
6	6,4		
5	7,0		
4	7,4		
3	7,7		
2	7,8		
0	8,4		

A partir de ces résultats, nous avons pu tracer les courbes ci-jointes. En ordonnées, nous avons porté les pH, en abscisses, les rapports des équivalents d'acide (à gauche) ou de base (à droite) ajoutés, aux équivalents des sels complexes mis en jeu. Nous désignons toujours par p le rapport des molécules d'oxyde basique aux molécules d'anhydride d'un sel.

Influence de l'acide complexe étudié.

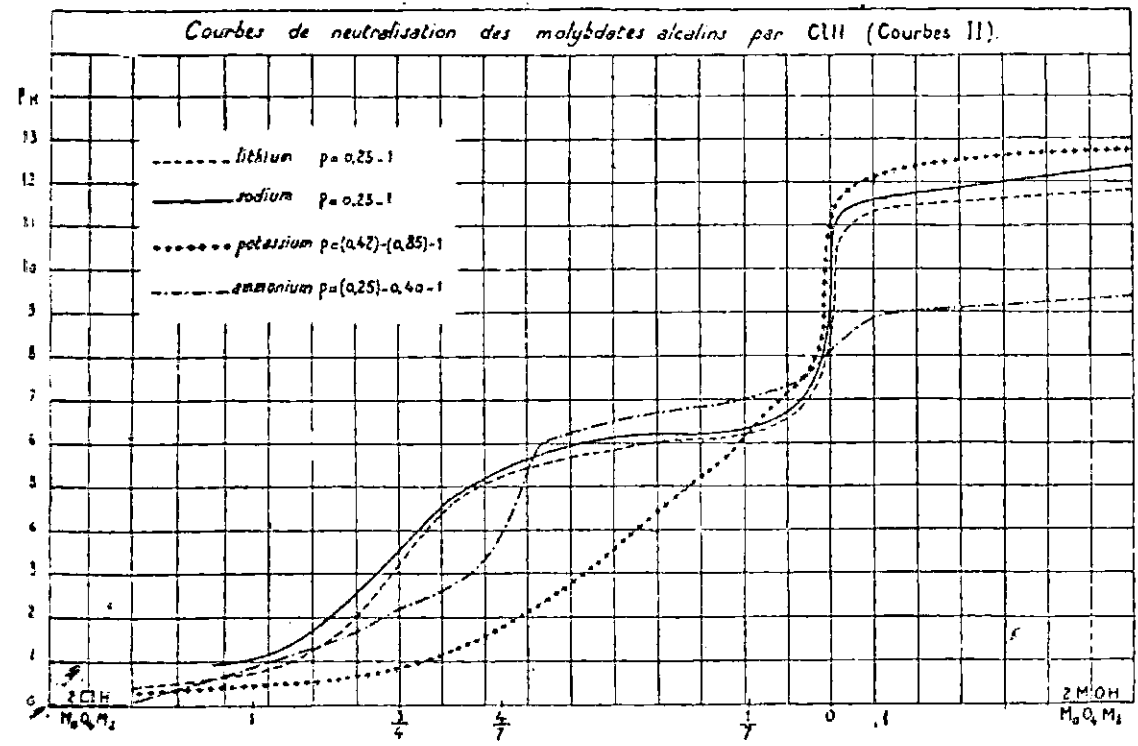
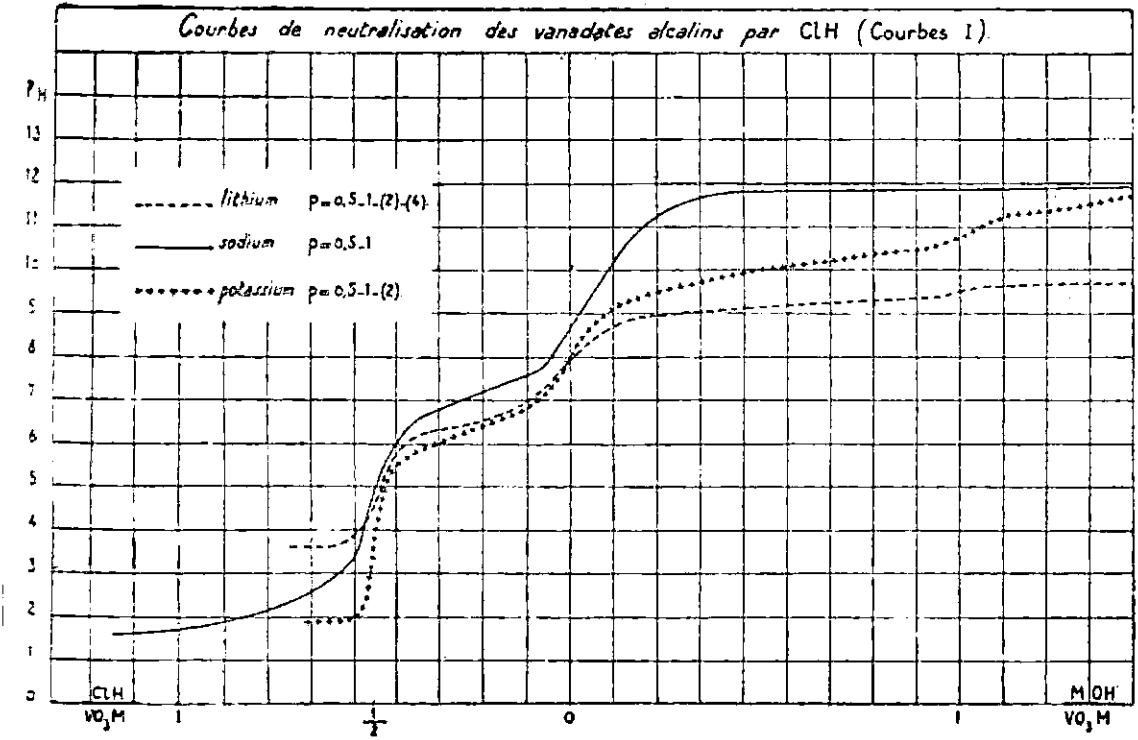
Il est normal que la nature d'un acide complexe joue un rôle important dans l'allure des courbes de titrage de ses sels. Tout d'abord il y a une influence de la colonne de la classification périodique à laquelle appartient le métalloïde de l'acide.

Les courbes de titrage des trois vanadates alcalins ont un air de famille avec leurs deux points d'inflexion correspondant au bivanadate ($p = 1/2$) et au métavanadate ($p = 1$), le premier ayant une tangente à pente beaucoup plus forte que le second (courbes 1).

MM. Britton et Robinson, en titrant de l'orthovanadate de sodium par de l'acide chlorhydrique, déclarent avoir observé une diminution lente du pH à 11,65 à 8,4

au cours de l'addition des quantités d'acide chlorhydrique correspondant aux $\frac{13}{51}$ du sodium total, puis, à ce moment-là, une chute brusque, qui correspondrait à un sel de nombre p compris entre $\frac{1}{2}$ et $\frac{1}{3}$. Nos résultats sont en opposition avec les leurs et affirment l'existence en solutions d'ions di et métavanadiques.

Au contraire, les métalloïdes hexavalents se caractérisent par un point d'inflexion à tangente verticale pour le passage par le sel normal ($p = 1$) (courbes II).



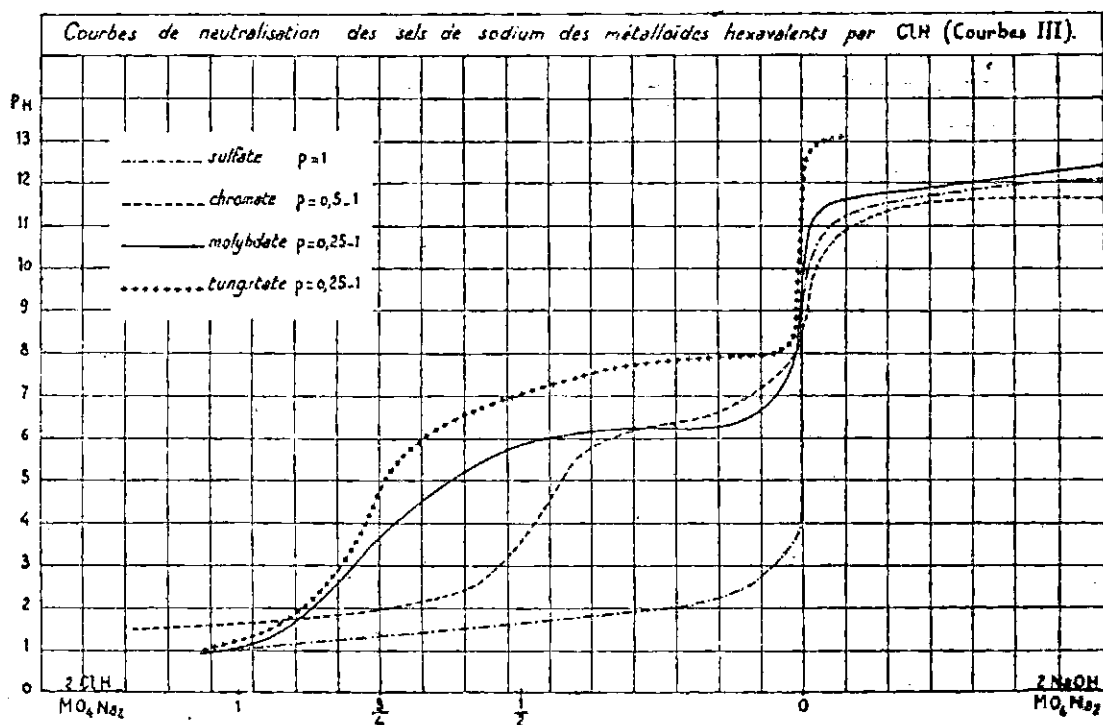
Entre les métalloïdes hexavalents, nous observons des variations régulières lorsque la masse atomique augmente (courbes III).

La courbe relative au sulfate de sodium présente un seul point d'inflexion au passage par le sulfate normal ($p = 1$); ceci tient à ce que l'anhydride sulfurique ne donne qu'un seul acide SO_3, OH , présentant deux hydrogènes acides identiques.

La courbe relative aux chromates de sodium présente deux points d'inflexion correspondant à $p = 1$ et $p = 0,5$; l'anhydride chromique peut donner deux acides

CrO_3 , OH , et 2CrO_3 , OH , présentant chacun deux hydrogènes acides identiques.

Les courbes relatives aux molybdates et tungstates de sodium se situent au-dessus des précédentes. Nous avons toujours le point d'inflexion correspondant à $p = 1$, mais le second point d'inflexion est rejeté jusqu'à $p = 0,25$. Les anhydrides chromique et tungstique manifestent donc en solution les ions correspondant aux acides MoO_3 , OH , WO_3 , OH , et 4MoO_3 , OH , 4WO_3 , OH .



La courbe correspondant aux tungstates passe constamment au-dessus de celle correspondant aux molybdates, ce qui montre que les acides tungstiques sont respectivement plus faibles que les acides molybdiques.

MM. Britton et German signalent l'existence de deux points d'inflexion sur la courbe de dosage de WO_3Na_2 par ClH , l'un entre pH 6,3 et 3,8 correspondant à la formation de para et métatungstate ($p = 0,42$ et $0,25$), l'autre lors de l'apparition d'acide chlorhydrique libre dans la solution. Nos résultats diffèrent absolument des leurs; la courbe que nous obtenons est d'ailleurs identique, au-dessous de $\text{pH} = 6$, à la fraction de courbe de MM. Travers et Malaprade pour la neutralisation de l'acide tungstique par la potasse.

MM. Britton et German, traçant la courbe de dosage de MoO_3Na_2 par ClH , trouvent un point d'inflexion à pH 4,8 pour $p = 0,42$. Ce n'est que par vieillissement ou ébullition qu'ils observent un point d'inflexion pour $p = 0,25$. Ici encore, nos résultats sont en discordance avec les leurs.

Il est à remarquer que deux métalloïdes de familles différentes, mais de masses atomiques voisines, présentent des ressemblances: les courbes relatives aux vanadates et aux chromates de sodium ne sont pas sans analogies (courbes I et III).

Influence du cation du sel complexe.

Les trois courbes relatives aux vanadates alcalins présentent une ressemblance générale (courbes I). Cependant, en milieu très acide, les courbes du lithium et du potassium se terminent par des paliers, car les additions d'acide ont pour résultat de précipiter des produits vanadiques acides. Le même phénomène ne se produit pas avec l'ion sodium et l'on peut atteindre des pH plus faibles.

En milieu basique, les courbes du lithium et du potassium caractérisent par deux légers points d'inflexion un pyrovanadate avec $p = 2$, et celle du lithium un vanadate plus basique avec $p = 4$ (cette dernière partie de la courbe n'a pu figurer sur notre graphique).

En milieu très alcalin, les courbes sont toujours superposées dans l'ordre potassium, sodium, lithium, la potasse étant le plus fortement dissociée.

Les courbes de dosage des molybdates alcalins par l'acide chlorhydrique appellent un commentaire plus important.

Les deux courbes relatives au lithium et au sodium sont absolument identiques,

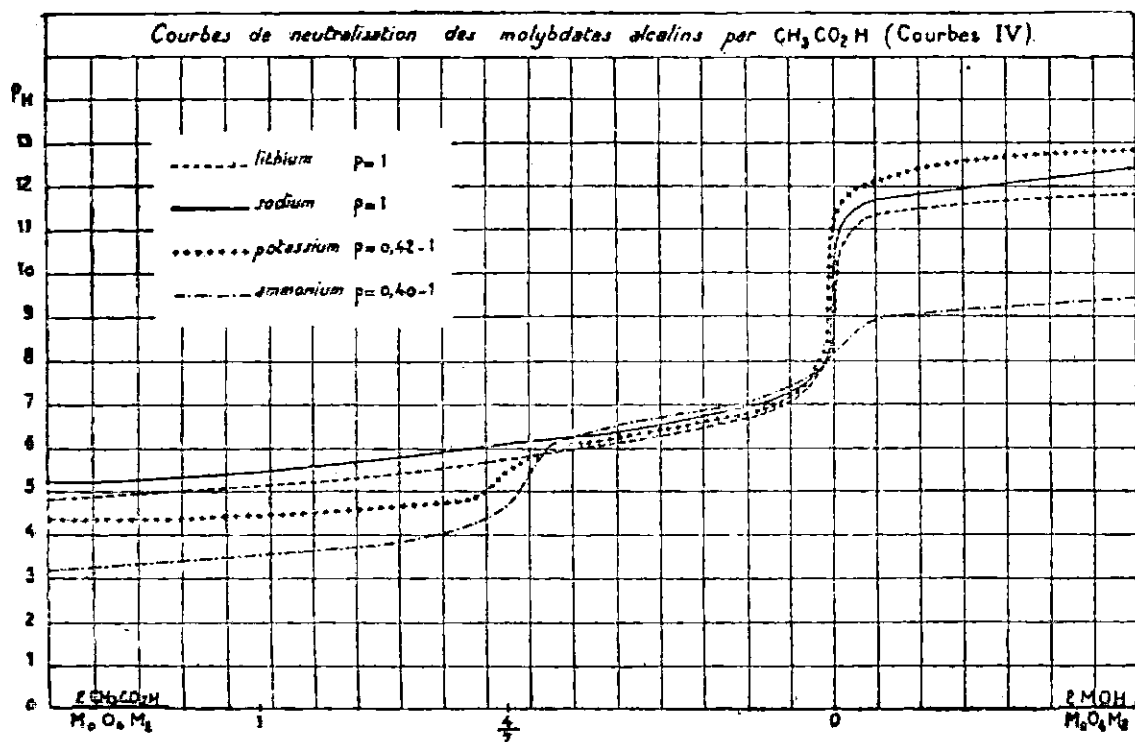
la première étant légèrement en dessous de la seconde. Toutes les deux indiquent l'existence de sels pour $p = 1$ et $p = 0,25$.

La courbe relative à l'ammonium a un ressaut de l'ordre des erreurs d'expérience pour $p = 0,25$, mais deux points d'inflexion bien accusés pour $p = 0,40$ et $p = 1$.

La courbe relative au potassium ne présente qu'un seul point d'inflexion net pour $p = 1$. Deux ressauts pour $p = 0,85$ et $p = 0,42$ sont de l'ordre des erreurs d'expérience.

MM. Travers et Malaprade ont tracé les courbes relatives à l'ammonium et au potassium en ajoutant de l'alcali à l'acide molybdique. Ils les ont obtenues d'un type analogue à celui de nos courbes du lithium et du sodium; par conséquent leurs résultats sont très différents des nôtres. Il semble pourtant naturel que le plus important des molybdates d'ammonium, le paramolybdate ($p = 0,40$) corresponde à des ions très stables dans les solutions de molybdates d'ammonium.

Les courbes de dosage des molybdates alcalins par l'acide acétique (courbes IV) se classent en deux groupes :



Celles du lithium et du sodium avec un seul point d'inflexion pour $p = 1$;

Celles du potassium et de l'ammonium avec deux points d'inflexion pour $p = 1$ et $p = 0,42$ ou $0,40$.

La faible dissociation des sels d'ammonium permet une plus grande dissociation de l'acide acétique; aussi la courbe qui leur correspond atteint-elle des pH plus faibles.

Influence de l'anion présent.

La comparaison des courbes de dosage des molybdates alcalins par les acides chlorhydrique (courbes II) et acétique (courbes IV) nous suggère quelques remarques :

Les courbes relatives aux sels d'ammonium ne diffèrent que par une pente plus ou moins rapide à gauche du point d'inflexion correspondant au paramolybdate.

La courbe relative à l'action de l'acide acétique sur le molybdate de potassium leur est tout à fait analogue.

Ceci montre que les ions paramolybdiques ($p = 0,40$ ou $0,42$) sont susceptibles de prédominer en présence d'ions potassium et ammonium, et que la force de l'acide auquel ils correspondent est comparable à celle de l'acide acétique.

Il reste cependant difficilement explicable que cet acide paramolybdique ne se manifeste pas davantage lors du titrage du molybdate de potassium par l'acide chlorhydrique.

Les courbes relatives aux sels de lithium et de sodium sont identiques dans chacun des deux cas. Leur forme s'explique aisément.

Les courbes de titrage par l'acide chlorhydrique montrent que l'ion paramolybdique n'est pas favorisé en solution, en présence d'ions lithium et sodium. En revanche, il se forme des ions tétramolybdiques ($p = 0,25$), correspondant à un acide fort.

Lorsque le titrage sera effectué par l'acide acétique, cet acide faible ne parviendra pas à libérer les ions tétramolybdiques. Nous n'aurons donc pas de deuxième point d'inflexion, puisque le paramolybdate ne se forme pas en solution et que le tétramolybdate ne peut être titré par l'acide acétique.

Conclusions.

L'analogie d'allure des courbes de neutralisation est donc conditionnée par le fait que les métalloïdes des acides complexes appartiennent à la même colonne de la classification périodique (analogie molybdates-tungstates) ou à la même ligne (analogie chromates-vanadates). Lorsqu'on parcourt une colonne de la classification, les variations des courbes correspondantes se produisent toujours dans le même sens.

L'influence des cations est considérable. Dans l'ensemble, les sels de lithium et de sodium s'opposent à ceux de potassium et d'ammonium.

Enfin, l'acide utilisé pour le titrage semble agir surtout par sa force; il sera capable de faire apparaître des anions d'acides complexes plus ou moins condensés et, par conséquent, plus ou moins forts.

(1) HENRI GUITER, *Ann. Chim.*, 1941, 15 (11^e série), 5; ÉMILE CARRIÈRE et HENRI GUITER, *Bull. Soc. Chim.*, 1941, 8 (5^e série), 691. — (2) HENRI GUITER, *Bull. Soc. Chim.*, 1942, 9 (5^e série), 622; *Bull. Soc. Chim.*, 1943, 10 (5^e série), 261; Mémoires communiqués à la Société chimique le 18 décembre 1943 et le 15 mars 1944. — (3) RIZA BERKEM, Thèse de doctorat, Montpellier, 1939. — (4) BRITTON et ROBINSON, *J. Chem. Soc.*, 1930, 134, 1261. — (5) MALAPRADE, *Ann. Chim.*, 1929, 11 (1^{re} série), 104. TRAVERS et MALAPRADE, *Bull. Soc. Chim.*, 1926, 39, 1409. — (6) BRITTON et GERMAN, *J. Chem. Soc.*, 1930, 134, 2154. — (7) MAROAILHAN, *C. B.*, 1913, 157, 994. — (8) BRITTON et GERMAN, *J. Chem. Soc.*, 1930, 134, 1249.

N° 51. — Sur le mécanisme de la diffusion de l'hydrogène dans le palladium à la température ordinaire; par MM. André MICHEL, Jacques BÉNARD et Georges CHAUDRON (23.6.44).

1° Nous avons confirmé l'existence des deux phases α et β à teneur en hydrogène variables et établi avec certitude les variations de leur paramètre cristallin à la température ordinaire. Ces résultats sont qualitativement en accord avec les conclusions les plus récentes déduites de la forme des isothermes pression-concentration;

2° Nous avons analysé le mécanisme de saturation du métal par l'hydrogène électrolytique et distingué plusieurs stades dans cette opération. La coexistence possible de deux phases de concentration très différentes conduit à substituer à la notion simple de propagation d'un fluide dans un milieu homogène, celle plus complexe du développement d'un nouveau réseau cristallin aux dépens du réseau primitif;

3° Les phases décrites peuvent subir à basses températures, sous l'influence de la combustion superficielle spontanée, de la décharge électrique ou de la diffusion interne, d'importantes variations de concentration sans que leurs structures cristallines en soient pour autant modifiées;

4° L'hydrogène de la phase β peut être totalement éliminé sans qu'on n'observe de retour spontané à la structure α . Ce retour ne s'observe que lorsque la structure β se trouve associée initialement à la structure α ;

5° Cette aptitude du réseau à rester dans un état métastable à la température ordinaire montre avec quelle prudence on doit confronter les données de structures et les chiffres de concentration lorsqu'on étudie le système palladium-hydrogène.

Parmi tous les métaux, le palladium est celui qui possède le plus grand pouvoir de dissolution à l'égard de l'hydrogène; il est en effet susceptible d'absorber plus de 1.000 fois son volume de ce gaz. Ce pouvoir de dissolution exceptionnel a attiré bon nombre de chercheurs, et les publications relatives au système palladium-hydrogène ne se comptent plus.

Le problème central paraissait il y a quelques années de savoir s'il s'agissait d'une simple dissolution, de caractère purement physique, ou d'une combinaison de caractère chimique avec formation d'hydrure défini. Les recherches de Lambert et Gates (1), puis celles de Gillespie et Hall (2) reposant sur le tracé des courbes isothermes de variation de la concentration de l'hydrogène dans le métal, en fonction de la pression, ont conduit à considérer comme très probable l'existence d'un hydrure défini. Le travail de Linde et Borelius (3), qui ont examiné le palladium hydrogéné par la diffraction des rayons X, est venu apporter une confirmation aux études précédentes. Il y aurait dans le système palladium-hydrogène :

Une solution solide d'hydrogène dans le métal, dite phase α ;

Un composé « défini » à teneur d'ailleurs variable, dit phase β . La symétrie cristalline de la phase β serait identique à celle du palladium (donc de la phase α) et la seule différence résiderait dans une valeur plus grande des paramètres cris-

tallins. Nous avons eu l'occasion, il y a quelques années (4 et 5) de confirmer en les précisant ces résultats.

Il nous est apparu que l'un des aspects les plus intéressants de cette question était la facilité avec laquelle les phases α et β se forment, même aux basses températures, et le rôle que jouent dans ces transformations les phénomènes de diffusion à l'état solide. Ainsi posé, le problème ne doit pas être abordé sans précautions. Certains chercheurs (6) ont étudié en effet cette diffusion du strict point de vue de la quantité d'hydrogène qui traverse une feuille d'épaisseur donnée dans un temps donné et dans des conditions déterminées. Cette conception est justifiée lorsque le système gaz-métal ne renferme qu'une seule phase, encore qu'il soit souvent difficile de s'affranchir des phénomènes superficiels, fixation et désorption, dont la vitesse propre vient souvent masquer la vitesse réelle de diffusion au sein du métal. Mais elle est insuffisante pour rendre compte des phénomènes de diffusion dans un système à deux phases tel que celui qui nous occupe. A la notion de propagation d'un fluide dans un milieu homogène, il faut dans ce cas substituer celle du développement d'un nouveau réseau cristallin aux dépens du réseau primitif, développement qui n'obéit pas nécessairement aux mêmes lois.

En dehors du fait que la connaissance exacte de la concentration en hydrogène dans le métal n'offre d'intérêt que dans la mesure où l'on est certain d'avoir une phase homogène, nous aurons l'occasion de constater qu'il n'y a pas nécessairement accord entre la structure cristalline et la composition chimique du système, celle-ci pouvant subir des modifications importantes sans que le réseau soit affecté.

Pour ces deux raisons, nous n'avons pas cherché dans ce travail à définir avec précision la composition chimique des systèmes étudiés, ceux-ci étant le plus souvent hétérogènes.

. . .

Nous nous sommes proposés d'étudier à l'aide des rayons X le développement progressif des phases α et β dans le métal chargé d'hydrogène par électrolyse à la température ordinaire. Lorsque la densité de courant est faible et tant que l'électrode n'est pas saturée, la vitesse d'afflux des ions H^+ est inférieure à la vitesse de diffusion dans le métal et il n'apparaît pas d'hydrogène moléculaire sur l'électrode. Dans ces conditions, il ne se produit aucune élévation sensible de la température au cours du chargement, et la diffusion est assez lente pour qu'on puisse distinguer les différentes étapes de la saturation. Nous avons opéré une série de chargements électrolytiques de durée croissante, avec des fils de palladium de 0,5 mm de diamètre plongés dans une solution normale d'acide sulfurique. La densité de courant était maintenue pendant toute la durée des opérations égale à 8 milliampères par cm^2 . Les fils après chargement étaient enrobés dans le collodion et examinés au rayon X afin d'identifier les phases présentes. Les paramètres cristallins ont été déterminés avec le maximum de précision par la méthode des diagrammes en retour avec étalon (7) dans les conditions suivantes :

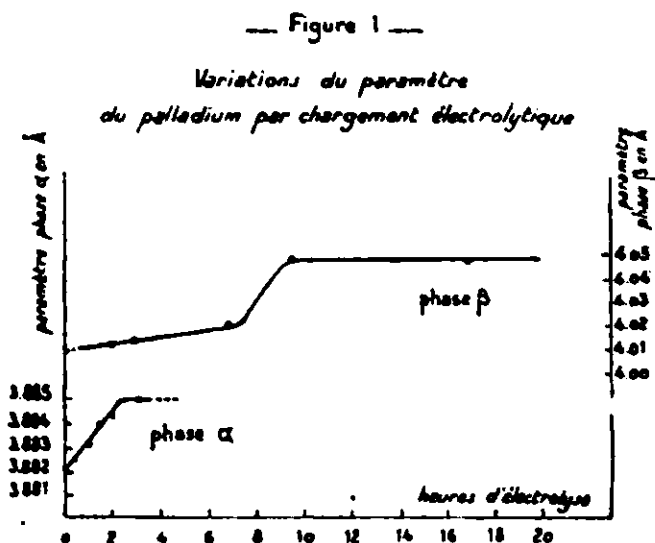
Rayonnement $K\alpha_1$ du cuivre $\lambda = 1,53739 \text{ \AA}$
Étalon d'argent $a = 4,07784 \text{ \AA}$
Température De 18° à 20°

Dans ces conditions, la précision atteinte dans la détermination de l'arête du cube élémentaire de la phase α est de l'ordre de $a \pm 0,0003 \text{ \AA}$. La détermination de a pour la phase β devrait être en principe plus précise car la raie sur laquelle on fait les mesures correspond à un angle de Bragg voisin de 90° ($81^\circ < \theta < 85^\circ$) et est par conséquent beaucoup plus sensible à de petites variations du paramètre; mais cette raie est le plus souvent très floue et le pointé du maximum d'intensité est très incertain. Dans ces conditions, la précision atteinte est tout au plus de : $a \pm 0,0015 \text{ \AA}$. Nous verrons par la suite que cette précision est encore très suffisante. Les variations de paramètre qui affectent la phase β étant dix fois supérieures à celles qui affectent la phase α .

Les valeurs obtenues sont portées dans le tableau suivant.

Durée du chargement	Phase α		Phase β	
	Aspect des composantes $K\alpha_1-\alpha_2$	Paramètre $\text{\AA}$ $a \pm 0,0003$	Aspect des composantes $K\alpha_1-\alpha_2$	Paramètre $\text{\AA}$ $a \pm 0,0015$
0 h.	Très net	3,8820	—	—
1 h.	Moins net	3,8832	Très flou	—
2 h.	Moins net	3,8844	Flou	4,014
3 h.	Confondues	3,8850	Flou	4,016
6 h. 45	—	—	Moins flou	4,022
9 h. 30	—	—	Assez net	4,048
17 h.	—	—	Flou	4,046

A côté des raies de la phase α (palladium) apparaissent dès les premiers instants de l'électrolyse les raies caractéristiques de la phase β . Si l'on examine la variation des paramètres cristallins de ces deux phases au cours du chargement, on est amené à distinguer trois périodes successives dans la pénétration de l'hydrogène (fig. 1).



Première période. — Variation linéaire du paramètre du palladium ($a = 3,882 \text{ \AA}$) jusqu'à la valeur limite ($a = 3,885 \text{ \AA}$). Cette variation est en excellent accord avec nos précédentes déterminations (5) faites sur une phase α préparée par action de l'hydrogène sur le palladium à chaud. Elle est très inférieure à la variation annoncée par Linde et Borelius (3), mais il ne semble pas que les chiffres de ces auteurs puissent être conservés car la précision de leurs déterminations était très inférieure à la nôtre. Outre la variation de paramètre du palladium, on note :

1° Une diminution progressive de la netteté des raies extrêmes qui a pour effet de confondre au bout de 3 heures d'électrolyse les deux composantes α_1, α_2 du rayonnement $K\alpha$ du cuivre.

2° Un affaiblissement considérable et très rapide de l'intensité réfléchie par les plans correspondant à ces raies.

Seconde période. — Le paramètre de la phase α ne varie plus et cette phase disparaît progressivement du diagramme. Les raies de la phase β qui étaient apparues faiblement dès le début de l'électrolyse mais ne s'étaient pas sensiblement intensifiées au cours de la première période deviennent maintenant beaucoup plus intenses. Elles sont toujours extrêmement floues et la raie (333) sur laquelle se font les déterminations de paramètre offre l'aspect d'un anneau diffus. La variation du paramètre dans cette période est très faible.

Troisième période. — Le paramètre de la phase β subit un accroissement important et atteint la valeur limite $a = 4,046 \text{ \AA}$. La variation totale du paramètre de la phase β est de l'ordre de $0,04 \text{ \AA}$. On observe simultanément une amélioration de la netteté des raies, qui entraîne un début de résolution du doublet α_1, α_2 . Cette amélioration n'est d'ailleurs que passagère et si l'on poursuit le chargement le flou réapparaît.

De ces observations nous pouvons tirer deux ordres de conclusions. Tout d'abord, en ce qui concerne la nature des phases en présence dans le système Pd-H, nous confirmons l'existence :

1° De la solution solide d'hydrogène dans le palladium.

2° D'une phase β à structure distincte du palladium et à teneur variable en hydrogène.

Ces résultats justifient qualitativement la forme des isothermes décrites par Gillespie et Hall (fig. 2).

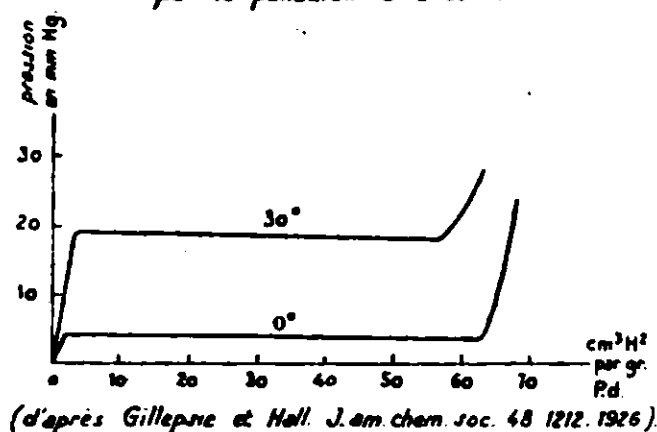
Deuxième ordre de conclusions relatives au mécanisme de pénétration de l'hydrogène dans le métal.

Dès le début de l'électrolyse l'apparition des raies caractéristiques quoique très faibles de la phase β prouve que c'est cette phase qui est en équilibre avec l'électrolyte pendant le passage du courant. Mais cette phase ne se répand pas en profondeur et cède son hydrogène au métal vierge sous jacent qui se sature progressivement tout en conservant la structure α . La phase β se comporte donc au début comme une zone superficielle de passage : la migration de l'hydrogène dans cette zone entraîne des variations progressives de concentration qui provoquent un élargissement des raies de diffraction ; le flou qu'on observe sur les raies de la phase β

au cours du chargement est un flou d'hétérogénéité. La formation superficielle de la phase β justifie d'autre part l'extrême affaiblissement qu'on observe dès le début de l'électrolyse pour les raies de la phase α ; il s'agit bien moins d'une diminution du pouvoir réflecteur des plans que d'un effet d'absorption du rayonnement diffracté à travers la pellicule de β , et si la diminution du pouvoir réflecteur ne peut être totalement exclue, elle ne peut expliquer à elle seule la variation considérable d'intensité observée.

— Figure 2 —

*Isothermes d'absorption de l'hydrogène
par le palladium à 0° et 30°*



Lorsque le métal sous jacent est saturé en phase α la fine pellicule de phase β qui recouvrait le métal se développe en profondeur, ce qui explique la substitution progressive du système de raies α au système de raies β . Toutefois si la phase β gagne en étendue elle ne semble pas encore gagner en concentration car son paramètre varie peu.

Ce n'est qu'après 6 à 7 heures de chargement qu'on atteint le troisième stade : la phase β se sature en hydrogène et cet accroissement de concentration entraîne un accroissement important du paramètre, l'arête du cube élémentaire passant de 4,01 à 4,04 Å.

Cette succession d'opérations apparaît d'une façon distincte dans les conditions indiquées plus haut. Il va de soi qu'un accroissement de la densité de courant peut atténuer cette distinction. Le mécanisme de la pénétration de l'hydrogène est en effet conditionné d'une part par la vitesse avec laquelle les ions H^+ affluent dans la région superficielle du métal (densité de courant), d'autre part, par la vitesse de diffusion de ces ions vers l'intérieur du métal (liée au degré de saturation préalable du métal). Si l'afflux d'hydrogène est très supérieur aux possibilités de diffusion normale vers l'intérieur, la phase β se développera et pourra même se saturer en surface avant que la phase α sous jacente n'ait eu le temps de réaliser sa capacité maximum d'absorption. C'est ce qui se produit avec les fortes densités de courant. Inversement une densité de courant dix fois moindre que celle des essais ci-dessus ne conduit jamais à la phase saturée.

. . .

Après avoir étudié la formation des phases α et β par chargement progressif du métal par l'hydrogène électrolytique, nous nous sommes proposés d'examiner la stabilité de ces phases à la température ordinaire. Lorsqu'on conserve à l'abri de l'air un fil de palladium qui a été saturé d'hydrogène par électrolyse et présente la structure β à paramètre élevé ($a = 4,04$ Å), on n'observe aucune modification dans l'aspect du diagramme de rayons X, même après plusieurs semaines de repos; la structure β est parfaitement stable dans ces conditions. Si le fil est exposé à l'air, il se produit une variation du paramètre cristallin (*) qui tend à se rapprocher lentement de la valeur minimum observée pour la phase β ($a = 4,010$ Å); mais en aucun cas on n'observe un retour spontané à la structure α à la température ordinaire. Ce résultat est en accord avec nos précédentes observations (4); nous avions constaté en effet qu'il était possible d'extraire au voisinage de la température ordinaire par la décharge en atmosphère raréfiée (méthode Chaudron-Moreau), la totalité de l'hydrogène de la phase β sans que la structure α réapparaisse.

(*) Cette évolution est vraisemblablement due à la combustion lente superficielle de l'hydrogène à la surface du métal. Ce phénomène bien connu est très rapide avec du noir de palladium; il se trouve ralenti par la diffusion lorsqu'il s'agit de palladium massif.

Certaines observations, en apparence contradiction avec les précédentes, nous ont mis d'autre part sur la voie d'un fait intéressant. Nous constatons en effet dans certains cas un retour spontané de la structure β à la structure α sans que les conditions de saturation et de vieillissement fussent apparemment différentes. Une analyse plus poussée nous montra que ce retour se produisait uniquement lorsque le fil de palladium avait été saturé sur une fraction seulement de sa longueur, de telle sorte que la région de structure β se trouvait associée sans solution de continuité à du métal vierge. Ceci prouve que si la structure β peut exister en équilibre labile après élimination de l'hydrogène lorsqu'elle est seule présente dans le métal, elle devient instable et se transforme en la structure α lorsqu'elle se trouve en présence de cette dernière (8).

(1) LAMBERT et GATES, *Proc. Roy. Soc.*, 1925, 108, 456. — (2) GILLEPSIE et HALL, *J. Am. Chem. Soc.*, 1926, 48, 1207. — (3) LINDE et BORELIUS, *Ann. Physik*, 1927, 84, 747. — (4) CHAUDRON, PORTEVIN et MOREAU, *C. R.*, 1938, 807, 235. — (5) MICHEL et GALLISSOT, *C. R.*, 1939, 808, 434. — (6) LOMBART, EICHNER et ALBERT, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1936, 8, 2203. — (7) BÉNARD, *Ann. Chim.*, 1939, 18, 5. — (8) CHAUDRON, MICHEL et BÉNARD, *C. R. Séance du 5 Juin 1944*.

**N° 52. — Contribution à l'étude des racémiques (Acide tartrique);
par MM. F.-J. TABOURY et R. VAUTHIER (17.7.44).**

La question de savoir si un racémique solide est une véritable combinaison des deux antipodes a fait l'objet de nombreux travaux. Backhuis Roozeboom, utilisant les techniques d'usage courant à son époque (en particulier l'analyse thermique) a montré que les formes actives pouvaient, soit donner lieu à un simple mélange (conglomérat), soit donner des cristaux mixtes (pseudo-racémique), soit une véritable combinaison (racémique vrai).

Dans le cas de l'acide tartrique racémique, l'analyse thermique ordinaire seule est imparfaite par suite de la décomposition lente de ce corps à sa température de fusion. Aussi la discrimination n'est-elle pas encore établie à son sujet.

Nous avons attaqué ce travail en associant à l'analyse thermique, devenue ici insuffisante, l'étude des spectres de poudre de rayons X qui permettent, par l'identification des phases, de voir auquel des trois cas distingués par Roozeboom on a affaire. On redonne ainsi à l'analyse thermique toute sa valeur.

La conclusion de ce travail est que l'acide tartrique racémique cristallisé est bien une combinaison molécule à molécule des acides droit et gauche.

De façon générale un racémique est inactif à l'état liquide, en solution, et à l'état solide. Il diffère des formes actives par un certain nombre d'autres propriétés physiques : point de fusion, solubilité, densité, forme cristalline.

Tous ces critères ne suffisent d'ailleurs pas à caractériser un racémique en tant que combinaison des deux formes actives droite et gauche : c'est ainsi que, si les deux énantiomorphes donnent des cristaux mixtes, le mélange à 50 0/0 de gauche et 50 0/0 de droit fondu puis cristallisé, pourra avoir des propriétés physiques différentes de celles des formes actives, sans qu'il en soit une combinaison. Les constantes cristallines seront cependant voisines de celles des deux énantiomorphes.

C'est par l'analyse thermique que dans de nombreux cas, Backhuis Roozeboom (1) et ses collaborateurs, Adriani (2), ont clairement prouvé l'existence de racémiques vrais qu'ils considèrent comme de véritables combinaisons, du moins à l'état solide; voir aussi Grignard (3) et Landrieu (4).

Ils distinguent trois types de diagrammes thermiques des mélanges binaires (L + D) : le premier (fig. 1) est relatif à ce qu'ils appellent un « conglomérat », simple mélange des formes droite et gauche. Le diagramme comprend deux courbes symétriques se raccordant au point eutectique lequel représente le mélange équimoléculaire (50 0/0 L et 50 0/0 D).

Le deuxième type de diagramme (fig. 2 a et 2 b) caractérise deux énantiomorphes pouvant donner des cristaux mixtes. Il comporte deux courbes (liquidus et solidus) dont le contact a lieu pour le mélange équimoléculaire. Ce point peut correspondre à un maximum ou à un minimum des deux courbes, suivant les valeurs respectives des densités des deux énantiomorphes et du pseudoracémique. Adriani (2) p. 470.

Le troisième type de diagramme (fig. 3 a et 3 b) correspond à une combinaison des formes actives. Il comporte deux points eutectiques; le point de fusion du racémique peut être plus bas ou plus élevé que celui des formes actives, suivant les valeurs respectives des densités des énantiomorphes et du racémique vrai. Adriani (2) p. 470.

Seuls les diagrammes des figures 3 a et 3 b se rapportent à une véritable association des formes actives droite et gauche. Ce type de diagramme thermique caractérise un « racémique » vrai.

Nous avons abordé le problème avec l'acide tartrique dont le diagramme thermique n'avait été qu'ébauché, Adriani (2) p. 464, car il est impossible de maintenir

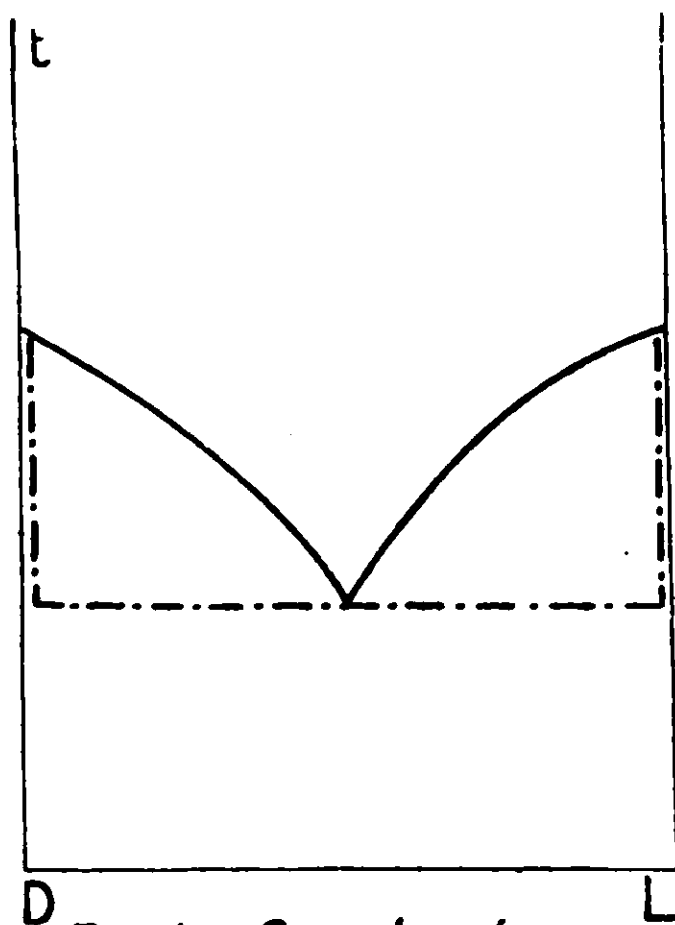


Fig. 1 - Conglomérat.

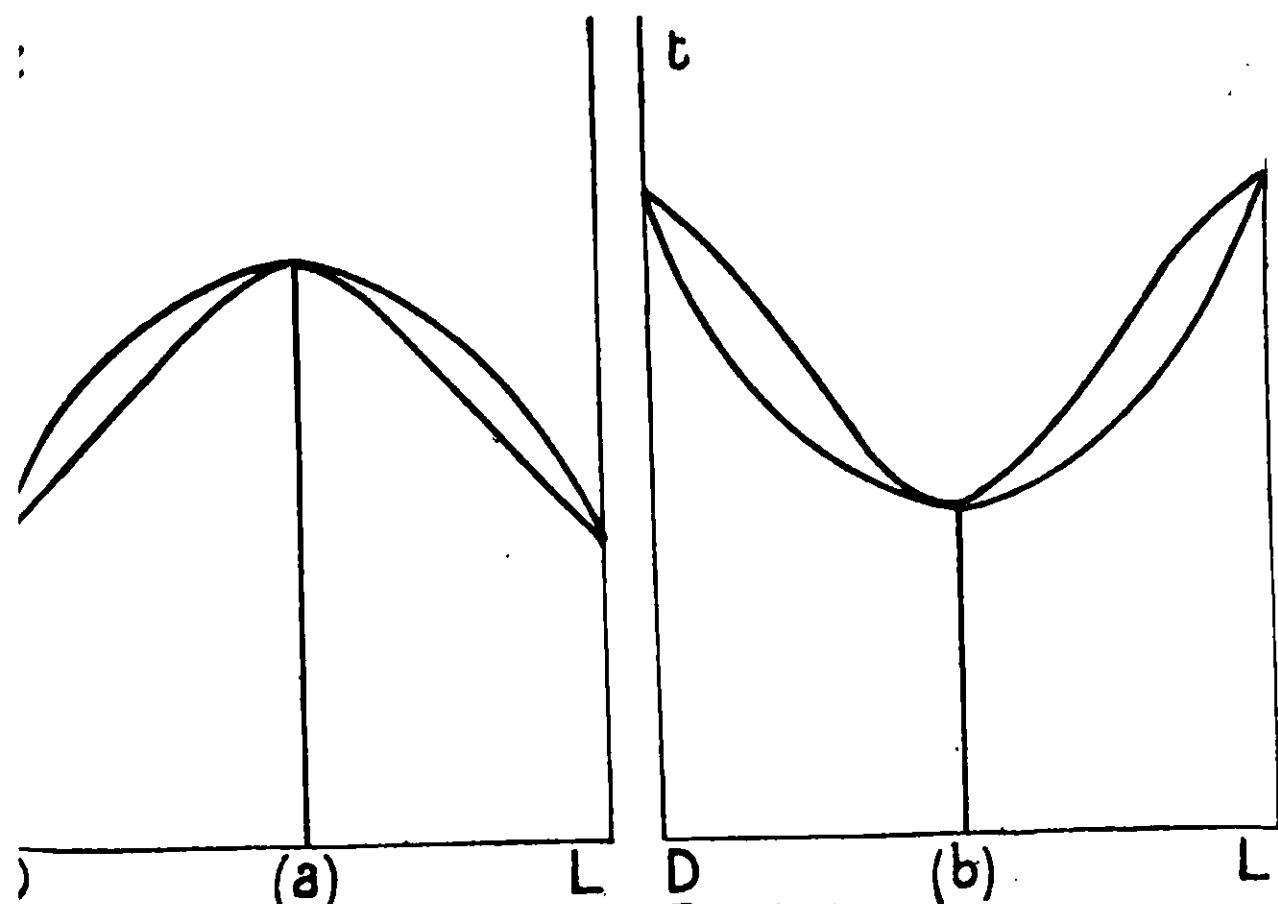


Fig. 2 - Pseudo-Racémique.

l'une ou l'autre des variétés de cet acide à l'état fondu sans décomposition. Nous avons réussi toutefois à montrer l'existence en phase solide de la combinaison racémique, en vérifiant les quelques résultats de l'analyse thermique par les spectres de poudre de rayons X qui permettent de faire l'identification des phases. L'acide tartrique racémique cristallisant sous une forme différente des deux énantiomorphes, on pouvait s'attendre à un diagramme du troisième type ou à un diagramme plus compliqué comprenant plusieurs combinaisons.

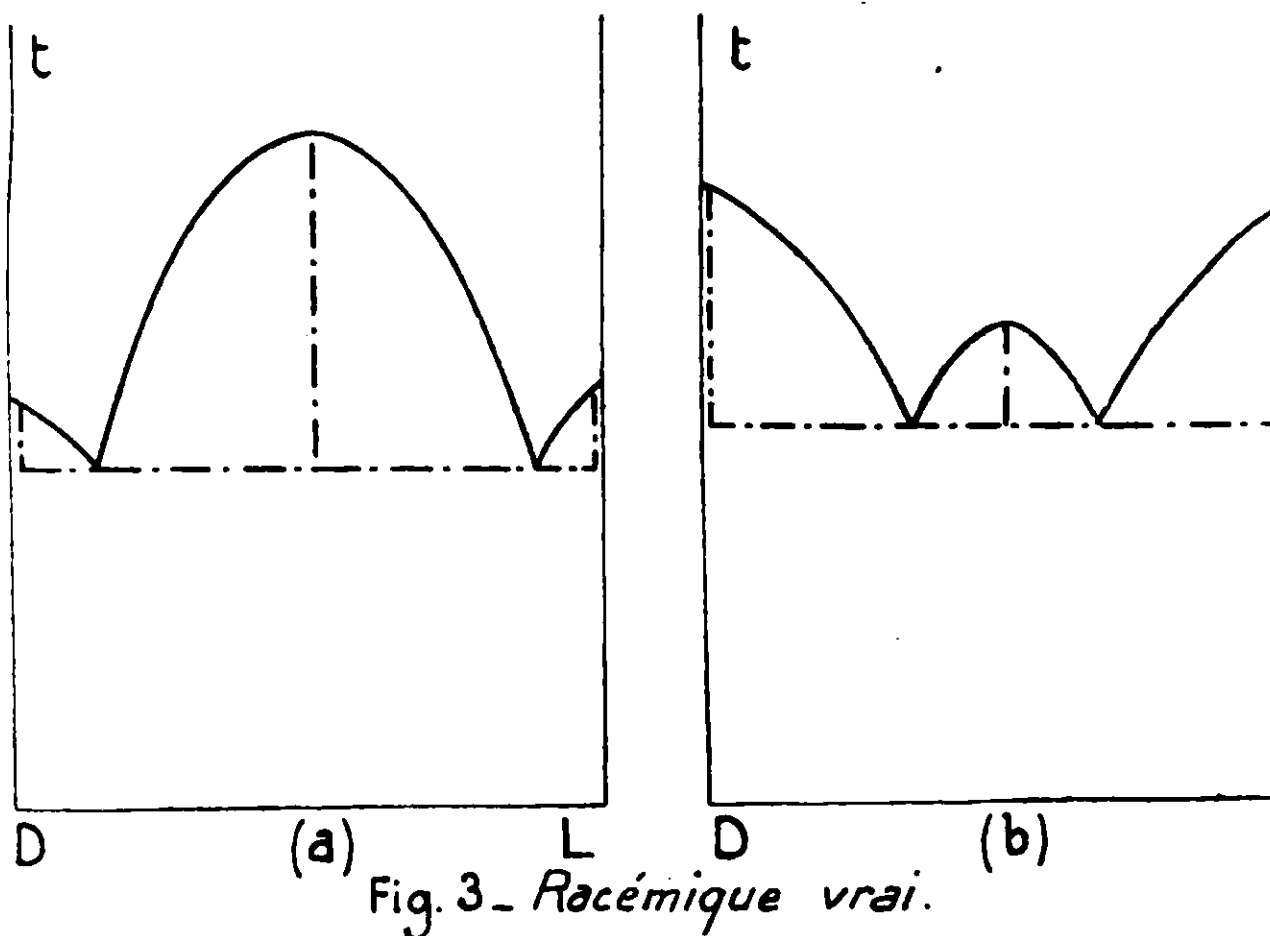


Fig. 3 - *Racémique vrai.*

L'importance du problème réside dans le fait que la question est générale et concerne tous les racémiques vrais. De plus, sa solution nous permettrait de préciser la nature de la liaison des deux molécules actives qui constituent le racémique. L'existence des racémiques liquides est beaucoup plus discutée : il serait intéressant à ce sujet de voir s'il se produit une modification de la structure d'un racémique lorsqu'il passe de l'état solide à l'état liquide, ainsi que cela a été fait pour des combinaisons analogues. Voir F. J. Taboury et Queuille (5). Cette étude n'est malheureusement pas possible avec l'acide tartrique qui se détruit par pyrolyse en passant à l'état liquide.

PREMIÈRE PARTIE

Analyse thermique.

Le processus employé était le suivant : on réalisait un mélange bien homogène de composition connue des acides actifs. On prélevait une petite quantité de la poudre dans un verre de montre que l'on chauffait doucement jusqu'à ce que le mélange fut tout juste fondu ; on refroidissait rapidement : on obtenait alors une masse homogène qui cristallisait. De cette façon on évitait toute décomposition par la rapidité des opérations. Il suffisait alors de déterminer au bloc Maquenne le point de fusion *franche* du produit cristallisé.

Le diagramme obtenu dans ces conditions ne représente qu'une première approximation : la température de fusion totale (points du liquidus) ne peut être déterminée avec précision par cette méthode simplifiée ; on est cependant certain que le vrai diagramme se place en dessous de celui-ci. Ce procédé simplifié d'analyse thermique est donc impuissant à donner un résultat satisfaisant : c'est pourquoi nous l'avons complétée par les spectres de poudre de rayons X qui, seuls, peuvent nous permettre

de faire la discrimination entre les trois cas distingués par Roozeboom, ou un cas plus complexe.

Les résultats de l'analyse thermique sont rassemblés sur le diagramme de la figure 4. Sous réserve des conclusions fournies par l'étude des spectres de rayons X ce diagramme montre l'existence d'un eutectique ayant une teneur initiale de 11 0/0 en gauche et fondant vers 160° , et d'un maximum unique correspondant à la combinaison racémique.

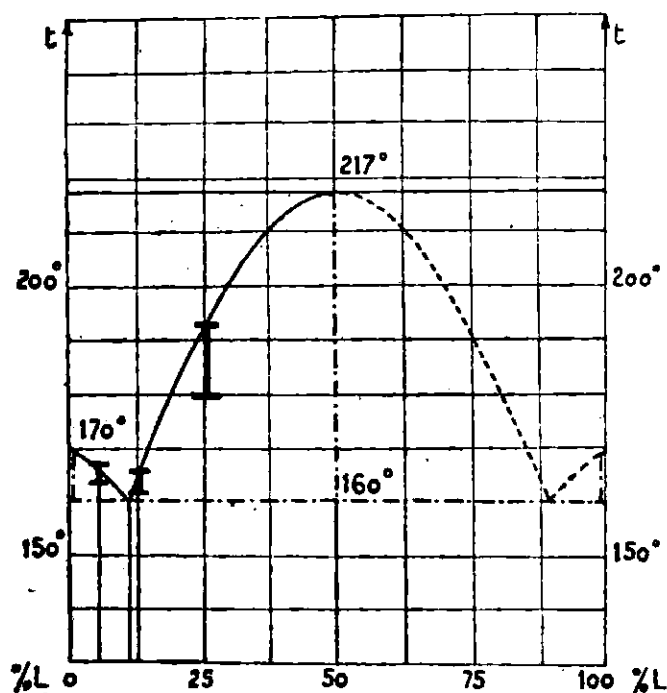


Fig 4. Diagramme thermique
du système binaire des acides tartriques D et L.

Ceci montre donc, en accord d'ailleurs avec les résultats publiés par Adriani (2) p. 465 et sq., relatifs à d'autres racémiques, que l'acide tartrique racémique est une combinaison, le diagramme étant du troisième type décrit par Roozeboom.

Remarque. — Les échantillons d'acide tartrique racémique dont nous disposions fondaient tous anhydres à 217° - 218° et non à 205° , nombre donné par Bischoff et Walden (6). Quant au racémique réalisé à partir de solutions d'acides droit et gauche, ou par fusion d'un mélange de ces deux corps suivie de dissolution et cristallisation, il se déshydratait vers 110° et fondait ensuite à 217° - 218° . Il semble donc qu'il faille corriger définitivement ce point de fusion.

SECONDE PARTIE.

Confirmation de l'analyse thermique par les spectres de rayons X.

Nous avons commencé par établir les spectres Debye et Scherrer des échantillons d'acides tartriques en notre possession : acides tartriques droit, gauche, racémique anhydre, racémique hydraté ($1 \text{ H}_2\text{O}$), mésotartrique.

Nous avons utilisé le rayonnement $K\alpha$ du cuivre, la raie $K\beta$ étant absorbée par un filtre de nickel.

Tension d'utilisation : 35.000 volts.

Débit du tube : 10 mA.

Temps de pose : 8 à 10 heures.

La partie supérieure du tableau de la figure 5 représente les spectres de poudres de ces divers échantillons (1, 2, 3, 4, 5). Les distances des raies à la tache centrale y sont transposées en interstices mesurés en Angströms.

Voici rapidement les principaux caractères de ces diagrammes : les acides tartriques droit et gauche ont des spectres identiques. Le racémique a un spectre différent de celui des acides actifs. Toutefois, c'est surtout du côté des grands interstices (supérieurs à 4 Å) que l'on trouve des raies caractéristiques qui différencient le spectre de l'acide droit de celui de l'acide racémique. La maille cristalline des différents acides tartriques est d'ailleurs bien connue par ailleurs. Voir Wyckoff (7).

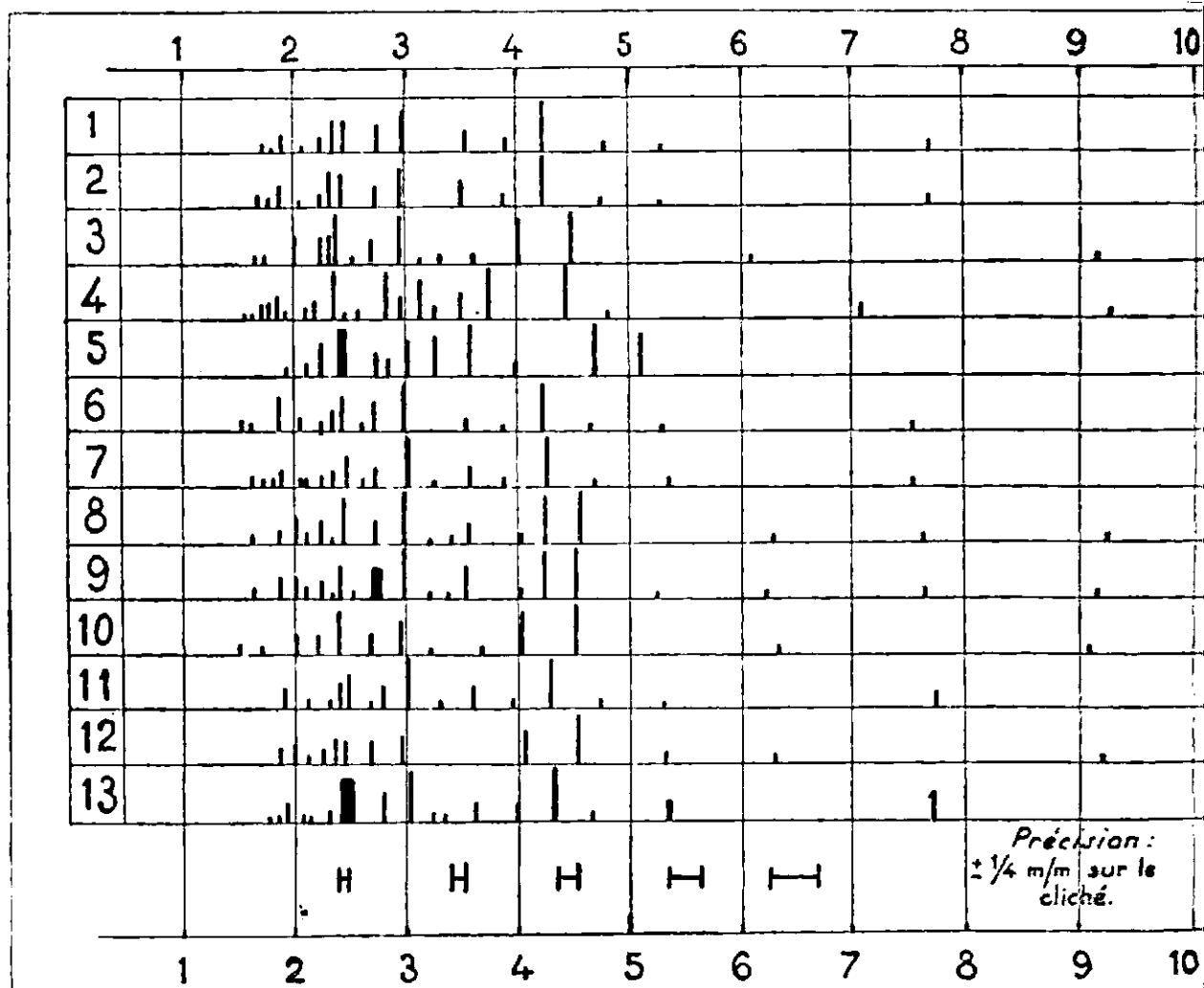


Fig. 5

Signification des spectres de la figure 5.

- (1) Acide tartrique droit.
- (2) Acide tartrique gauche.
- (3) Acide tartrique racémique anhydre.
- (4) Acide tartrique racémique hydraté (à 1 H_2O).
- (5) Acide mésotartrique.
- (6) Mélange (L + D) initialement à 12,5 0/0 de L, fondu puis cristallisé (A).
- (7) Mélange (racémique + droit) non fondu, à 25 0/0 de racémique (B).
- (8) Mélange (L + D) initialement à 25 0/0 de L, fondu puis cristallisé (A).
- (9) Mélange (racémique + droit) non fondu, à 50 0/0 de racémique (B).
- (10) Mélange racémique (50 0/0 de L) fondu puis cristallisé.
- (11) Acide droit chauffé 1 minute à 200°.
- (12) Mélange racémique (50 0/0 de L) chauffé 20 heures à 112°,5.
- (13) Mélange racémique (50 0/0 de L) chauffé 20 heures à 100°.

Nous pouvons ainsi dresser un tableau donnant, en Angströms, les interstices caractéristiques de la forme active et du racémique, avec les intensités correspondantes des raies :

Acide tartrique droit (ou gauche).

4,28 (10) 4,80 (2) 5,30 (1) 7,8 (2)

Acide tartrique racémique.

4,10 (8) 4,55 (10) 6,3 (1) 9,0 (1)

Ce sont ces deux groupes de raies qui nous ont toujours servi à établir la discrimination entre deux clichés.

L'étude précédente a été complétée par l'établissement des spectres de poudre de divers mélanges (L + D) fondus dans un verre de montre, puis cristallisés par simple refroidissement. Nous avons obtenu les spectres de tels produits contenant initialement, l'un 12,5 0/0 l'autre 25 0/0, de gauche (fig. 5, spectres n° 6 et 8) : ni l'un ni l'autre ne contenaient d'autres raies que celles des acides actifs et du racémique; par suite, on ne peut envisager ici ni le cas du conglomerat (qui ne donnerait que les raies des acides actifs), ni la formation de cristaux mixtes (aux erreurs près de mesure des interstices).

L'hypothèse du racémique, combinaison des acides droit et gauche, semble donc être seule à retenir.

Remarquons d'ailleurs que si l'on fond un mélange (A) de (L + D) ayant une teneur de 12,5 0/0 en gauche, il doit se faire du racémique dont la teneur dans le mélange final est alors de 25 0/0. Il reste 75 0/0 de droit : à titre de référence, nous avons établi le spectre du mélange (B), *non fondu*, de racémique et de droit, contenant 25 0/0 de racémique. Les spectres n° 6 et 7, fig. 5 correspondant respectivement aux produits (A) et (B) sont identiques.

Nous avons opéré de même, avec un résultat semblable sur le mélange (L + D) contenant 25 0/0 de gauche avant fusion, et par suite 50 0/0 de racémique après fusion : la référence était alors un simple mélange (racémique + droit) contenant 50 0/0 de racémique (fig. 5, spectres n° 8 et 9).

Enfin, le mélange à 50 0/0 de gauche avant fusion donnait après fusion et cristallisation un spectre ne contenant que les raies du racémique, dont c'est ainsi une synthèse (comparer les spectres n° 3 et 10, fig. 5).

S'il existait une combinaison autre que le racémique, de composition intermédiaire entre 0 et 50 0/0, on n'eut pas manqué d'en apercevoir au moins quelques raies nouvelles, dans les spectres qui ont été faits.

Ces résultats confirment donc ceux de l'analyse thermique : l'association des formes actives donne naissance à une combinaison qui est un racémique vrai, et à une seule.

Rappelons qu'il existe deux eutectiques correspondant respectivement à une composition initiale en L de 11 0/0 et de 89 0/0. On peut donc considérer que le diagramme donné par l'analyse thermique simplifiée représente assez bien la réalité.

Remarque. — On n'ignore pas que l'acide droit peut, dans certaines conditions, se racémiser. L'objection qui se présente alors à l'esprit est que, au cours de la fusion du mélange (L + D) dans le verre de montre, le phénomène global observé pourrait être la racémisation des deux formes actives plutôt que leur combinaison molécule à molécule.

Cette objection doit être écartée, car nous avons chauffé à 200° pendant une minute un tube contenant de l'acide droit. Malgré la pyrogénéation déjà avancée du produit, il a fini par cristalliser pendant le refroidissement. Le spectre de poudre n'a pas donné d'autres raies que celles de l'acide droit (fig. 5, spectre n° 11). Or, la fusion dans le verre de montre ne durait guère que quelques secondes et non une minute.

TROISIÈME PARTIE.

Réactions en phase solide.

Nous nous sommes demandés s'il n'était pas possible d'obtenir l'acide tartrique racémique, par combinaison des deux énantiomorphes en dessous de leur point de fusion commun qui est de 170°. Dans ce but nous avons soumis des mélanges équimoléculaires (50 0/0 L) à des chauffages prolongés (20 heures) à diverses températures : à 170° nous savons qu'il y a combinaison instantanée. A 125°, la réaction est encore totale. On n'observe que les raies de l'acide racémique. A 112°,5 elle est presque totale : sur le spectre n° 12 (fig. 5) on observe toutefois la raie 5,37 Å qui appartient incontestablement au spectre des acides actifs. Un chauffage à 100° pendant 20 heures ne produit rigoureusement aucune transformation (fig. 5, spectre n° 13). Les résultats sont rassemblés sur la courbe de la figure 6.

Là plus on ne peut parler d'une transformation possible de l'acide droit ou gauche en acide racémique ou en acide mésotartrique, car, si l'on chauffe l'une des deux formes actives seule pendant 20 heures à 130°, le spectre du produit final ne contient encore que les raies de la forme active mise en expérience.

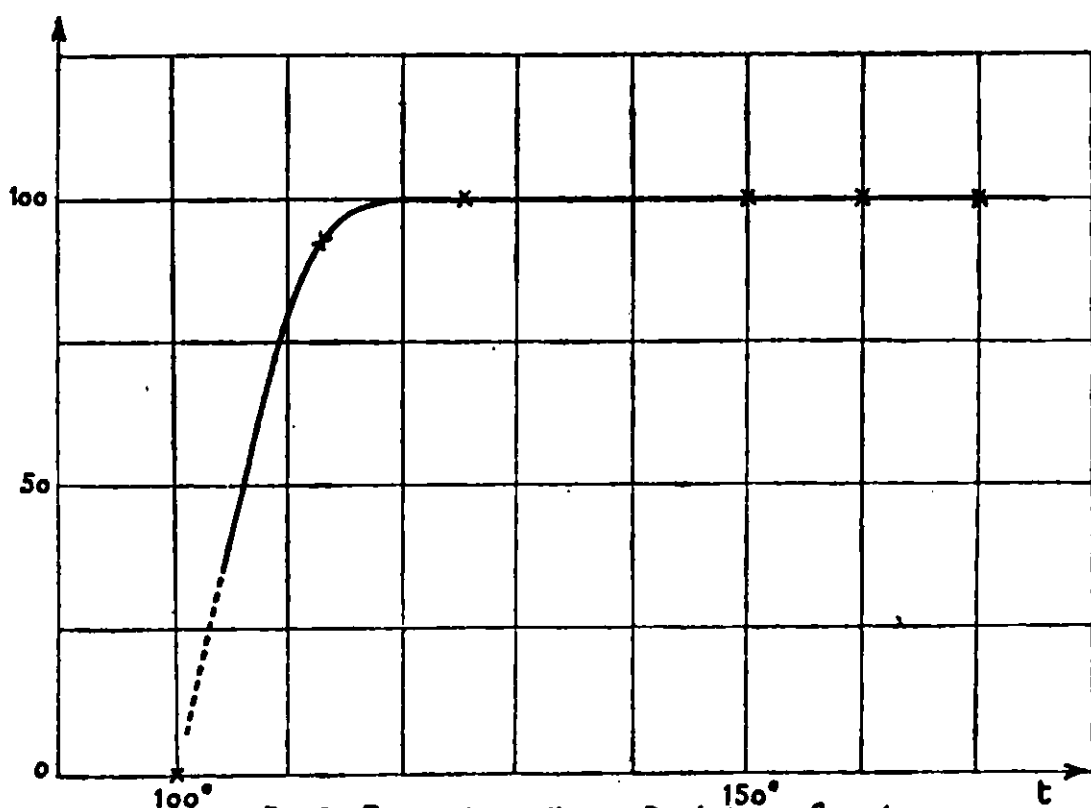


Fig. 6. Pourcentage d'acide Racémique Formé par chauffage pendant 20 heures du mélange équimoléculaire des acides tartriques actifs solides à diverses températures.

QUATRIÈME PARTIE.

Étude thermochimique.

Il est intéressant de connaître la chaleur de formation de l'acide tartrique racémique à partir de ses constituants gauche et droit solides. Berthelot et Jungfleisch (8) ont trouvé que, à 10° cette combinaison dégage 4,4 calories par molécule formée.

Ce résultat confirme qu'il y a bien formation d'une combinaison : en effet, d'après les travaux de E. Sommerfeld (voir (4), p. 1225 et (9), la formation de cristaux mixtes semble s'accompagner d'un dégagement de chaleur positif ou négatif, mais extrêmement faible ; par contre, la formation d'un sel double, toujours d'après le même auteur, s'accompagne d'un dégagement de chaleur assez faible, mais plus grand que dans le cas précédent.

La quantité de chaleur de 4,4 calories qui accompagne la formation d'une molécule de racémique est donc un argument de plus en faveur de l'hypothèse de l'acide tartrique racémique combinaison de deux énantiomorphes.

Conclusion.

Ainsi, nous avons pu prouver d'une nouvelle manière que l'acide tartrique racémique est, en phase solide, une combinaison molécule à molécule des acides droit et gauche. De plus, l'énergie de la liaison des deux molécules actives est de l'ordre de grandeur de celle résultant de l'association d'autres types de molécules organiques identiques entre elles ou différentes, dont la liaison est réalisée par un pont d'hydrogène.

Ce travail a été effectué en utilisant les résultats de l'analyse thermique confirmés par les spectres de rayons X. Si l'on veut préciser à quel type de liaison on a affaire, il faut recourir à d'autres méthodes physico-chimiques : les spectres Raman des acides actifs et racémique solides (ou liquides) donneraient des indications. Malheureusement, bien que l'acide racémique hydraté donne facilement des cristaux suffisamment gros, l'acide anhydre ne donne que des cristaux microscopiques.

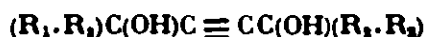
qui rendent l'obtention de son spectre Raman très difficile. Cette difficulté ne se présente pas dans le cas de la spectrographie d'absorption infra-rouge. Les résultats obtenus par MM. Lecomte et Duval (10) dans un domaine analogue conduisent aux mêmes conclusions.

(1) ROOZEBOOM, *Ber.*, 1899, **32**, 539. — (2) ADRIANI, *Zeit f. physik. chem.*, 1900, **33**, 453. — (3) GRIGNARD, *Traité de chimie organique*, Masson, 1935, **1**, 971-976. — (4) LANDRIEU, *Bull. Soc. Chim.*, 1922 (4), **31**, 1217. — (5) F. J. TABOURY et QUEUILLE, En cours de publication. — (6) BISCHOFF et WALDEN, *Ber.*, 1889, **22**, 1815. — (7) WICKHOFF, *The structure of crystals-Chemical catalog company Inc.*, 1931, p. 382. — (8) BERTHELOT et JUNGFLEISCH, *C. R.*, 1874, **73**, 711. — (9) E. SOMMERFELD, *Zeit f. physik. chem.*, t. **36**, p. 754. — (10) LECOMTE et DUVAL, Société chimique, janvier, 1945.

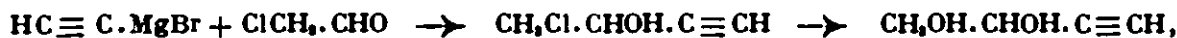
(Faculté des Sciences de Poitiers.
Laboratoire de Chimie Physique.)

**N° 53. — Préparation et étude des propriétés des glycols α -bitertiaires acétyléniques vrais;
par Georges BERNARD (†) et Jean COLONGE (29.7.44.)**

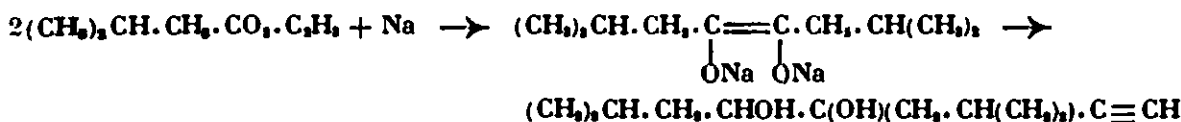
Les glycols acétyléniques actuellement connus appartiennent principalement au type :



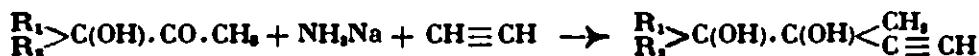
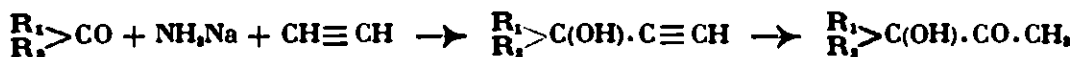
(R_1 , radical hydrocarboné, R_2 , radical hydrocarboné ou hydrogéné). Ils ont été étudiés d'abord par Iozitsch (1) puis par Dupont (2) qui les obtiennent par action du dérivé magnésien mixte de l'acétylène sur les aldéhydes ou sur les cétones; ils se forment aussi, comme sous-produits, dans l'action de l'acétylène sur les cétones sodées ainsi que R. Locquin et Sung Wuseng (3) l'ont montré. Ces γ -glycols à fonction acétylénique sont les plus aisés à préparer; on connaît cependant quelques représentants d'autres types, mais très peu à fonction acétylénique vraie. Citons le *butyne-1 diol-3.4* obtenu par Lespieau (4) en faisant réagir le dérivé monomagnésien mixte de l'acétylène sur le monochloréthanal :



le *méthyl-6 isobutyl-3 heptyne-1 diol-3.4* que Locquin et Sung Wuseng (5) obtiennent en traitant par l'acétylène le dérivé disodé de l'isovaléroïne formé selon Bouveault et Locquin (6) :



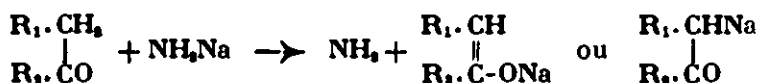
Nous avons pensé qu'il serait intéressant d'établir une méthode générale d'obtention des glycols acétyléniques vrais, la fonction acétylénique pouvant se prêter ensuite à de multiples transformations. Pour cela, partant d'une cétone, nous avons préparé successivement l'alcool tertiaire acétylénique vrai, l' α -hydroxy-cétone et le glycol acétylénique (9) :



I. ALCOOLS TERTIAIRES ACÉTYLÉNIQUES VRAIS.

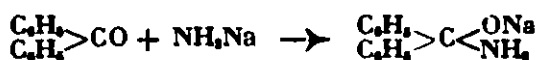
Pour préparer les dialcoyléthynylcarbinols nous avons appliqué le procédé de Locquin et Sung Wuseng (3, 7 et 8) en y apportant quelques modifications.

On sait, d'après Haller (10) que l'amidure de sodium réagit sur les cétones possédant de l'hydrogène en α du carbonyle en donnant de l'ammoniac et le dérivé sodé soit de la forme énolique, soit de la forme cétonique :

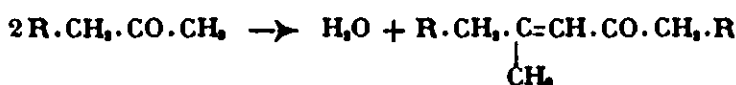


(*) Ce travail devait constituer le début d'une contribution à l'étude des glycérols polysubstitués que Georges Bernard avait entreprise dans son laboratoire. Ce jeune chimiste fut tué lors du bombardement du 26 mai 1944. J. C.

S'il n'existe pas d'hydrogène au voisinage immédiat du carbonyle, il y a addition de l'amidure sur ce dernier et il se forme un dérivé aminosodé (11) :



Enfin, avec l'acétone ordinaire et les cétones aliphatiques du type $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2$, l'amidure provoque une réaction secondaire, c'est-à-dire la condensation de deux molécules de cétone avec séparation d'eau :



C'est pourquoi, avec les cétones dites condensables, la sodation doit être pratiquée à basse température tandis qu'avec les autres cétones l'action de l'amidure peut être activée par chauffage sans risque d'obtenir des produits secondaires.

A. — Sodation.

Cétones non condensables. — L'appareil comprend une bouteille en verre Pyrex, à parois épaisses, de 1.500 cm³ de capacité, surmontée d'un tube à 3 branches, l'une pour la boule à brome, la seconde pour l'axe de l'agitateur mécanique avec joint de mercure et la troisième pour le réfrigérant ascendant de grande efficacité; celui-ci est suivi d'un tube à dégagement avec dispositif de sûreté dont l'extrémité plonge dans une solution titrée d'acide sulfurique; on peut ainsi observer la marche de la sodation comme l'avaient déjà fait Haller et Bauer (12).

On introduit dans le flacon 41 g d'amidure commercial avec 400 cm³ d'éther anhydre; on agite énergiquement et l'on porte le mélange à l'ébullition tandis que l'on fait tomber goutte à goutte une molécule-g de cétone; l'ammoniac neutralise l'acide sulfurique qu'on rajoute peu à peu selon la teinte de l'indicateur mixte « rouge de méthyle bleu-de-méthylène »; quand 90 à 95 0/0 de l'acide sulfurique théorique ont été employés on considère la sodation comme terminée. Le tableau n° 1 indique les pourcentages d'ammoniac dégagé en fonction du temps pour quatre cétones aliphatiques.

TABLEAU I.

Temps	Diéthylcétone	Butyrone	Pinacolone	Isobutyryne
1 h. 30	70	51		
2 h. 30	94	71	95	32
5 h.		90		46
9 h.				58

Pour connaître la cause du faible dégagement d'ammoniac observé au cours de la sodation de l'isobutyryne, nous avons :

1° Remplacé l'éther par le benzène de façon à élever de 45° environ le point d'ébullition du milieu réactionnel, le tableau n° 2 donne les pourcentages d'ammoniac en fonction du temps :

TABLEAU II.

Temps	Dans l'éther	Dans le benzène
0 h. 30		21
1 h.		42
1 h. 30		63
2 h.		81
2 h. 30	32	90
3 h. 30	40	95
9 h.	58	

2° Établi le rendement en alcool acétylénique pour les deux types d'opération; on a trouvé 42,8 0/0 et 73,5 0/0 de la théorie; les rapports pourcentages d'ammoniac dégagé sur rendements en alcool éthylénique sont très voisins $\frac{58}{42,5} = 1,35$ et

$\frac{95}{73,5} = 1,29$; ceci montre que la quantité d'alcool acétylénique obtenu est proportionnelle à la quantité d'ammoniac dégagé, donc à la quantité de dérivé sodé formé;

3° Établi le rendement en alcool acétylénique et en γ -glycol acétylénique pour la benzophénone :



cétone qui ne peut former avec l'amidure qu'un dérivé aminosodé; 45 g de benzophénone ont donné 14 g d'alcool acétylénique et 23 g de γ -glycol, soit un coefficient de transformation de 74 0/0.

En résumé, la sodation de l'isobutyron se fait d'autant mieux que la température est plus élevée; à froid, il ne se fait pas de composé aminosodé car celui-ci conduirait à l'alcool acétylénique tout comme le dérivé sodé simple ainsi que le prouve l'expérience avec la benzophénone.

Cétone condensables. — Pour soder l'acétone ordinaire et la méthyléthylcétone on utilise également l'appareil précédent en remplaçant le réfrigérant et le dispositif d'absorption de l'ammoniac par un thermomètre; le flacon est refroidi par de la glace ou par un mélange glace-sel. Pour éviter toute formation de cétone éthylénique, il faudrait opérer à -50° comme l'indiquent divers auteurs (13). On place dans le flacon les mêmes réactifs que précédemment, on agite violemment, puis on ajoute lentement la cétone en s'arrangeant pour que la température de la masse réactionnelle ne s'élève pas au-dessus de $+3^{\circ}$.

B. — Action de l'acétylène.

Sur le goulot du flacon à parois épaisses contenant le dérivé sodé, on place un bouchon de caoutchouc portant le tube d'arrivée de l'acétylène et un thermomètre; ce bouchon est maintenu solidement sur le flacon à l'aide d'un dispositif de serrage à vis. Si la sodation a été faite dans le benzène on ajoute 200 cm³ d'éther anhydre pour augmenter la solubilité du dérivé sodé.

L'acétylène est puisé dans une bouteille d'acétylène dissous du commerce, m m m d'un manodétendeur; à l'aide de caoutchouc à vide le gaz est conduit dans le flacon; un manomètre métallique dont le cadran porte des divisions de 50 g est intercalé entre les deux bouteilles.

Pour obtenir le minimum de γ -glycol acétylénique, il faut augmenter la concentration de l'acétylène, donc opérer à pression élevée; il faut, en outre, refroidir car la formation de l'alcool acétylénique est plus exothermique que celle du γ -glycol. C'est pour ces raisons que nous opérons entre -10° et 0° et sous une pression oscillant entre 1 kg et 1,200 kg; on agite à la main; l'absorption, rapide au début, diminue puis s'arrête après deux heures; on abandonne pendant une quinzaine d'heures tout en maintenant une pression d'un kilogramme, puis on verse sur glace et l'on procède aux traitements habituels. Produits obtenus:

- 1^o Méthyl-3 butyne-1 ol-3 à partir de la diméthylcétone, rendement 14 0/0.
- 2^o Méthyl-3 pentyne-1 ol-3 à partir de la méthyléthylcétone, rendement 59 0/0.
- 3^o Ethyl-3 pentyne-1 ol-3 à partir de la diéthylcétone, rendement 87 0/0.
- 4^o Triméthyl-3,4,4 penlyne-1 ol-3 à partir de la pinacolone, rendement 76,5 0,0.
- 5^o Propyl-3 hezyne-1 ol-3 à partir de la butyron, rendement 78 0/0.
- 6^o Méthyl-4 isopropyl-3 penlyne-1 ol-3 à partir de l'isobutyron, rendement 73,5 0/0.

Les alcools 1, 2 et 3 ont été préparés antérieurement par Bayer (14), les alcools 3, 4 et 5, par Locquin et Sung Wuseng (3, 7 et 8) et l'alcool 6, par Du Pont de Nemours (13).

II. — CÉTONES α -ALCOOLS TERTIAIRES.

L'hydratation de la triple liaison des alcools tertiaires acétyléniques vrais se fait à l'aide du réactif de Denigès (7). Ayant besoin de quantités importantes d'éthyl-3 pentanol-3 one-2 nous avons dû répéter souvent sa préparation; aussi, avons-nous pu mettre au point le mode opératoire suivant qui s'applique aussi aux autres termes:

L'appareil comprend un ballon de un litre muni d'une boule à brome, d'un réfrigérant ascendant et d'un agitateur mécanique. Pour une molécule-g d'alcool acétylénique, il suffit d'utiliser 300 cm³ de réactif de Denigès au lieu de 600. L'agitateur augmente la vitesse d'hydratation, répartit mieux l'alcool acétylénique dans le milieu réactionnel et évite le dépôt de mercure et de sulfate mercureux qui rend l'ébullition irrégulière. Quand l'alcool a été ajouté goutte à goutte, l'ébullition est prolongée pendant une heure sous agitation violente. Après refroidissement, on fait passer sur filtre la couche aqueuse puis, sur un filtre sec la couche organique; on décante, lave le précipité mercureux à l'éther, extrait trois fois la couche aqueuse à l'éther; les solutions éthérées sont filtrées, lavées avec une solution de bicarbonate de sodium, séchées et rectifiées. Partant de 250 g d'éthyl-3 penlyne-1 ol-3 on obtient 254 g d'éthyl-3 pentanol-3 one-2, soit un rendement de 87,5 0/0 de la théorie.

Le fait de diminuer la quantité de réactif de Denigès a pour conséquence de réduire les fractions de tête colorées en jaune qui contiennent des produits d'oxydation (α -dicétones).

Nous avons obtenu les produits suivants :

1° *Méthyl-3 butanol-3 one-2*, rendement 65 0/0; déjà préparé par Schmidt et Austin (16).

2° *Méthyl-3 pentanol-3 one-2*, rendement 77 0/0; déjà préparé par Diels et Johlin (17).

3° *Ethyl-3 pentanol-3 one-2*, rendement 87,5 0/0; déjà préparé par Locquin et Sung Wuseng (7).

4° *Triméthyl-3.4.4 pentanol-3 one-2*, rendement 80 0/0 (7.).

5° *Propyl-3 hexanol-3 one-2*, rendement 88 0/0 (7.).

L'hydroxycétone 1 a été également préparée à partir de la méthylisopropylcétone; celle-ci est d'abord bromée selon la méthode de Faworski (15) avec un rendement de 72 0/0, puis la cétone bromée est saponifiée en la faisant tomber goutte à goutte dans une solution bouillante de carbonate de potassium (20 0/0 en excès); après 30 minutes de chauffage, la masse réactionnelle est homogène; on distille, sature le distillat par du chlorure de sodium et extrait à l'éther; après rectification on obtient un rendement de 60 0/0.

III. — GLYCOLS α -BITERTIAIRES ACÉTYLÉNIQUES VRAIS.

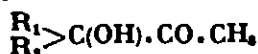
La sodation des α -hydroxycétones se fait en deux temps; celle de la fonction alcool se fait à froid et assez rapidement tandis que celle de la fonction cétone a lieu à chaud et à faible vitesse; il faut parfois un chauffage très prolongé pour ne dégager qu'un pourcentage peu élevé d'ammoniac. Or, on constate que certaines hydroxycétones ne donnent qu'un faible dégagement d'ammoniac et un rendement élevé en glycol acétylénique, tandis que pour d'autres c'est l'inverse. Le tableau n° 3, donne quelques résultats :

TABLEAU III.

Hydroxycétones	Temps	0/0 d'ammoniac	Rendement en glycol
Méthyl-3 butanol-3 one-2	1 h. 25	25	
—	12 h.	39	11
Méthyl-3 pentanol-3 one-2	0 h. 30	13,5	
—	2 h. 45	40	
—	4 h. 30	51	
—	8 h.	54	76
Éthyl-3 pentanol-3 one-2	6 h.	95	61
Triméthyl-3.4.4 pentanol-3 one-2	0 h. 50	52	
—	3 h.	73	
—	11 h.	87	
—	15 h. 30	89	10
Propyl-3 hexanol-3 one-2	0 h. 30	36	
—	2 h. 15	72	
—	3 h. 05	81	
—	6 h. 50	90	80

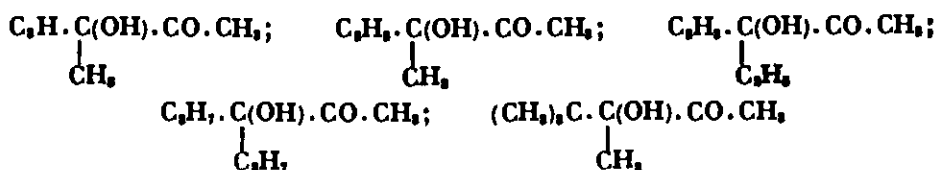
Les anomalies pourraient s'expliquer en supposant la formation de composés aminosodés et en faisant intervenir l'empêchement stérique.

En effet, toutes les α -hydroxycétones utilisées sont du type :



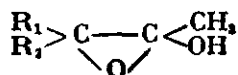
il s'ensuit que l'intensité de la sodation du groupement $CO.CH_3$, donc le rendement en glycol acétylénique, devrait suivre les mêmes variations que les autres propriétés telle que l'oximation et c'est en définitive la structure des radicaux R_1 et R_2 qui devrait régler l'allure du phénomène. C'est pourquoi nous avons déterminé comparativement l'empêchement stérique des α -hydroxycétones en mesurant les vitesses d'oximation selon les indications de Petrenko-Kritschenko (18) et de divers autres auteurs, en particulier de Lévy (19).

Des quantités équimoléculaires d'hydroxycétone et d'hydroxylamine libre en solution alcoolique sont mises en présence à 0°; à des intervalles de temps déterminés et sur une partie aliquote du mélange on titre l'hydroxylamine qui reste par une liqueur acide; par comparaison avec un essai témoin on a le pourcentage d'oxime formée. Les résultats exprimés sur les courbes du tableau n° 4 montrent que les vitesses d'oximation, donc la réactivité du groupement $CO.CH_3$, décroissent dans l'ordre suivant :



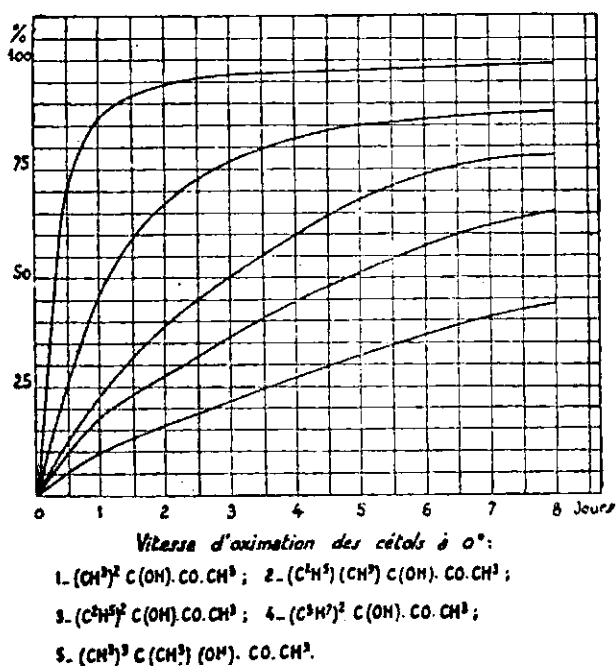
Ceci est tout à fait normal si l'on considère l'encombrement apporté par les radicaux hydrocarbonés; mais ces résultats ne concordent ni avec les quantités d'ammoniac dégagé, ni avec les rendements en glycols acétyléniques.

La forme tautomère époxyde-semiacétal :



que certains auteurs (20) attribuent aux hydroxycétone ne peut guère être prise en considération ici puisque la *triméthyl-3.4.4 pentanol-3 one-2* dégage 90 0/0 de la quantité théorique d'ammoniac par action de l'amidure de sodium en milieu benzénique alors que le rendement en glycol acétylénique n'est que de 10 0/0.

Tableau n° 4.

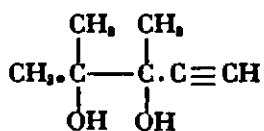


Propriétés physiques des glycols préparés. — A température ordinaire ce sont soit des liquides sirupeux incolores, jaunissant plus ou moins à l'air et à la lumière, soit des solides cristallisés blancs; ils sont inodores et à saveur brûlante.

Les deux premiers termes sont assez solubles dans l'eau; cette solubilité diminue rapidement pour les homologues supérieurs.

La réfraction moléculaire observée présente pour tous les termes préparés une dépression.

Diméthyl-3.4 penlyne-1 diol-3.4 $C_7H_{12}O_2$.



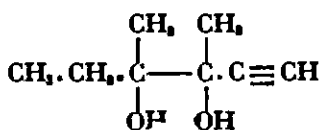
Liquide sirupeux, très soluble dans l'eau :

$E_D = 91^\circ-93^\circ$; $d_{4}^{25} = 1,009$; $n_D^{25} = 1,4650$.

R.M. obs, 34,05 calc. 35,57

$C_7H_{12}O_2$ Trouvé C 65,40 H 9,52 Calc. C 65,62 H 9,37

Diméthyl-3.4 hexyne-1 diol-3.4 $C_8H_{14}O_2$.

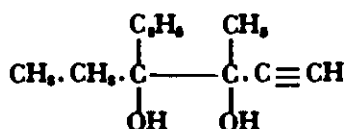


Liquide soluble dans l'eau :

$E_{11} = 108^\circ$; $d_4^{15} = 0,997$; $n_D^{15} = 1,4683$.

		R.M. obs. 39,30	calc. 40,19	
$C_8H_{14}O_2$	Trouvé	C 67,35	H 9,88	Calc. C 67,60 H 9,85

Méthyl-3 éthyl-4 hexyne-1 diol-3.4 $C_8H_{14}O_2$.



Solide blanc, très peu soluble dans l'eau :

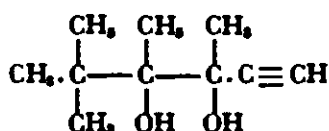
F. 52° ; $E_{11} = 106^\circ$ - 108° .

Mesures faites sur le liquide en surfusion :

$d_4^{13} = 0,992$; $n_D^{13} = 1,4717$.

		R.M. obs. 43,87	calc. 44,81	
$C_{10}H_{18}O_2$	Trouvé	C 68,60	H 10,67	Calc. C 69,23 H 10,25

7 étraméthyl-3.4.5 hexyne-1 diol-3.4 $C_{10}H_{18}O_2$.

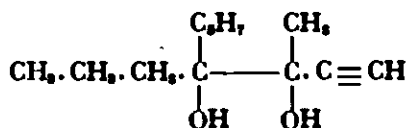


Liquide insoluble dans l'eau :

$E_{11} = 104^\circ$ - 107° ; $d_4^{13} = 0,980$; $n_D^{13} = 1,4748$.

		R.M. obs. 49,26	calc. 49,42	
$C_{12}H_{20}O_2$	Trouvé	C 70,50	H 10,72	Calc. C 70,58 H 10,58

Méthyl-3 propyl-4 heptyne-1 diol-3.4 $C_{11}H_{20}O_2$.



Solide blanc :

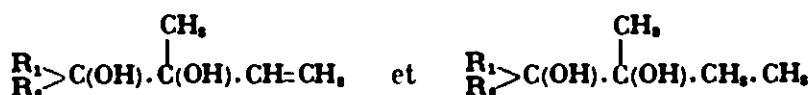
F. 60° (éther de pétrole); $E_{11} = 119^\circ$.

$C_{11}H_{20}O_2$	Trouvé	C 71,54	H 10,64	Calc. C 71,73 H 10,87
-------------------	--------	---------	---------	-----------------------

IV. — PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES GLYCOLS α -BITERTIAIRES ACÉTYLÉNIQUES VRAIS.

1° *Action du nitrate d'argent*. — Ce réactif donne avec les composés acétyléniques vrais des alcynures insolubles; il en est de même avec nos glycols mais la présence des deux fonctions alcool communique au produit formé une solubilité plus ou moins accentuée, selon la condensation en carbone du glycol; cette solubilité a déjà été signalée par Lespieau (5) pour le dérivé argentique du butyne-1 diol-3.4. C'est pourquoi le nitrate d'argent en solution alcoolique ne fournit aucun précipité, tandis que la solution aqueuse ammoniacale donne soit des précipités blancs cailloteux, soit des précipités dispersés dans un excès de glycol formant une couche huileuse blanche qui ne se solidifie pas même avec un excès de réactif argentique.

2° *Hydrogénation catalytique*. — Il était intéressant de saturer progressivement la triple liaison et d'obtenir d'abord les glycols α -bitertiaires éthyéniques puis, les glycols α -bitertiaires saturés :



La semihydrogénation de la triple liaison a déjà fait l'objet de nombreux travaux; nous ne signalerons que ceux relatifs aux composés acétyléniques à fonction alcool.

Sung Wuseng (21) hydrogène les alcools tertiaires acétyléniques vrais en présence de nickel réduit; il constate une brusque variation de la vitesse d'absorption de

l'hydrogène dès que le volume théorique pour passer de la triple à la double liaison a été fixé.

Zalkind et Teterin (22) montrent que le *diphényl pentyne diol* fixe deux atomes



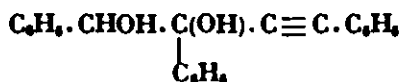
d'hydrogène en 25 minutes et les deux autres en 20 heures avec un catalyseur au palladium colloïdal.

Pour le di-hydroxybornyl acétylène :



et en utilisant le noir de palladium, Zalkind et Mokhnach (23) trouvent que la fixation de la première molécule d'hydrogène a lieu en 15 minutes alors que celle de la deuxième demande 315 minutes. Avec le noir de platine, par contre, la vitesse d'hydrogénation est en général la même pour les deux stades.

En hydrogénant le glycol α -secondaire-tertiaire acétylénique :



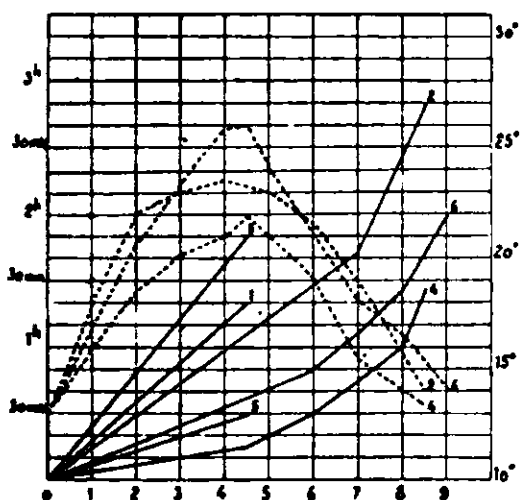
Zalkind (24) a remarqué que la vitesse d'absorption était uniforme du début à la saturation complète alors qu'il n'en est pas de même avec les glycols bitertiaires; en outre, ce même auteur (25) signale que les glycols bisecondaires acétyléniques sont hydrogénés plus rapidement que les bitertiaires.

Nous avons employé le nickel Raney et constaté qu'il était possible de pratiquer la semihydrogénation. L'opération se fait dans une fiole conique tubulée, non calorifugée, munie d'un thermomètre; cet appareil rudimentaire permet cependant de constater que la température passe par un maximum quand deux atomes d'hydrogène sont fixés; ceci concorde avec une observation de Dupont (26) et montre que le passage de l'acétylénique à l'éthylénique est beaucoup plus exothermique que celui de l'éthylénique au saturé (voir les courbes du tableau n° 5).

Le glycol acétylénique (0,2 mole) est mis en solution aqueuse ou hydroalcoolique; on ajoute 10 g de nickel et l'on absorbe la quantité théorique d'hydrogène (4 l. 5); après quoi, on relargue le glycol éthylénique par du chlorure de sodium ou bien on chasse l'alcool par distillation fractionnée, puis on extrait à l'éther; les solutions étherées sont séchées et rectifiées; rendement 80 à 90 0/0.

Pour obtenir le glycol éthylénique sans trace d'acétylénique, nous avons appliqué le traitement indiqué par Sung Wuseng (27) pour les alcools tertiaires éthyléniques consistant à fixer le composé acétylénique non réduit au moyen de son complexe argentique et à entraîner le dérivé éthylénique par la vapeur d'eau; les glycols n'étant pas entraînables, nous avons modifié le procédé de la façon suivante: le produit est agité avec 50 0/0 de la quantité nécessaire de solution de nitrate d'argent à 20 0/0 pour précipiter le glycol s'il était entièrement acétylénique; par addition d'ammoniaque concentrée on dissout le précipité d'oxyde d'argent; la couche inférieure organique contient le dérivé argentique solide plus ou moins finement dispersé; après addition de benzène la suspension est passée sur buchner

Tableau N° 5



Semihydrogénation, courbes 1, 3 et 5

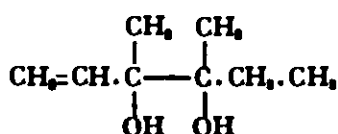
Hydrogénation totale, courbes 2, 4 et 6 { — vitesses.
..... Températures

qui retient le complexe; la couche aqueuse est extraite au benzène; les solutions benzéniques sont rectifiées; on constate que le glycol pur obtenu ne donne plus la réaction au nitrate d'argent.

Pour obtenir les glycols saturés, il suffit d'absorber la quantité théorique d'hydrogène; nous n'avons jamais constaté la réduction des fonctions alcool tertiaire; la vitesse d'absorption du 2^e stade de l'hydrogénation est toujours inférieure à celle du premier (voir les courbes du tableau n° 5). Les traitements conduisant à l'isolement des glycols saturés se réduisent à un relargage, à l'extraction par l'éther et à la rectification; rendement 85 0/0 environ.

Composés préparés :

Diméthyl-3.4 hexène-1 diol-3.4 $C_8H_{16}O_2$.



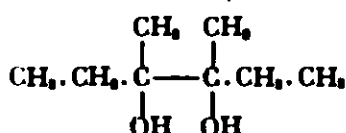
On hydrogène 28,4 g de glycol acétylénique dissous dans 150 cm³ d'eau, en présence de 10 g de nickel; temps 1 h. 20; courbe n° 1.

Liquide sirupeux incolore :

$E_{11} = 92^\circ-94^\circ$; $d_4^{25} = 0,971$; $n_D^{25} = 1,4652$.

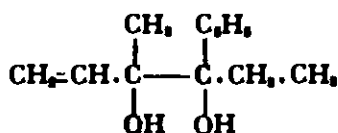
		R.M. obs. 41,01	calc. 41,72	
$C_8H_{16}O_2$	Trouvé	C 66,40	H 11,32	Calc. C 66,66 H 11,11

Diméthyl-3.4 hexanediol-3.4 $C_8H_{18}O_2$.



Mêmes quantités de réactifs que précédemment; courbes n° 2. Cristaux F. 44° ; $E_{11} = 92^\circ,5$; identique à celui préparé par réduction de la méthyléthylcétone.

Méthyl-3 éthyl-4 hexène-1 diol-3.4 $C_9H_{18}O_2$.



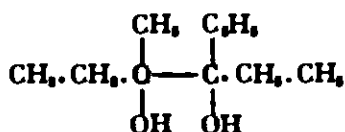
Glycol acétylénique 31,2 g; eau 150 cm³; alcool 25 cm³; nickel 10 g; temps 1 h. 40; courbe n° 3.

Liquide sirupeux :

$E_{11} = 96^\circ-98^\circ$; $d_4^{25} = 0,964$; $n_D^{25} = 1,4678$.

		R.M. obs. 45,48	calc. 46,34	
$C_9H_{18}O_2$	Trouvé	C 68,3	H 11,45	Calc. C 68,35 H 11,39

Méthyl-3 éthyl-4 hexanediol-3.4 $C_9H_{20}O_2$.



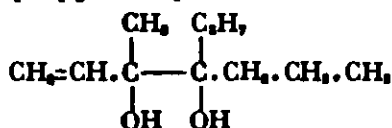
Glycol acétylénique 31,2 g; eau 275 cm³; alcool 80 cm³; nickel 10 g; temps 1 h. 28; courbes n° 4.

Liquide sirupeux :

$E_{11} = 104^\circ-105^\circ$; $d_4^{25} = 0,961$; $n_D^{25} = 1,4620$.

		R.M. obs. 45,76	calc. 46,81	
--	--	-----------------	-------------	--

Produit identique à celui que Locquin et Sung Wuseng ont obtenu par action de l'iodure d'éthylmagnésium sur l'éthyl-3 pentanol-3 one-2 (28).

Méthyl-3 propyl-4 heptène-1 diol-3.4 $C_{11}H_{22}O_2$.

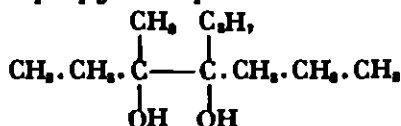
Glycol acétylénique 36,8 g; eau 50 cm³; alcool 100 cm³; nickel 10 g; temps 30 minutes; courbe n° 5.

Liquide sirupeux:

$E_{1,1} = 127^\circ\text{--}129^\circ$; $d_4^{25} = 0,942$; $n_D^{25} = 1,4671$.

R.M. observé 54,79 calc. 55,58

$C_{11}H_{22}O_2$ Trouvé C 70,55 H 11,92 Calc. C 70,96 H 11,82

Méthyl-3 propyl-4 heptanediol-3.4 $C_{11}H_{24}O_2$.

Mêmes quantités de réactifs que précédemment; courbes n° 6.

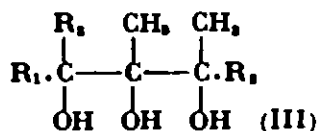
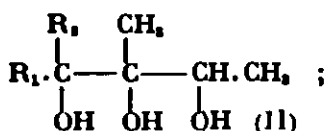
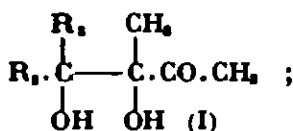
Liquide sirupeux moins soluble dans l'eau que les composés non saturés correspondants:

$E_{b,1} = 122^\circ\text{--}123^\circ$; $d_4^{25} = 0,933$; $n_D^{25} = 1,4610$.

R.M. observé 55,27 calc. 56,04

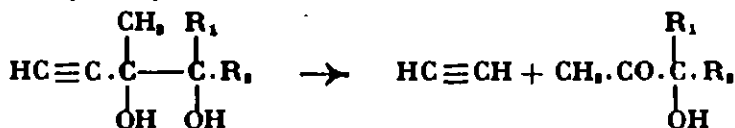
$C_{11}H_{24}O_2$ Trouvé H 70,05 H 12,91 Calc. C 70,21 H 12,76

3° *Essais d'hydratation de la triple liaison.* — Dans le but d'obtenir les glycols bitertiaires cétoniques I, puis les glycérols bitertiaires secondaires II et les glycérols tertiaires III:



Nous avons essayé d'hydrater la triple liaison des glycols acétyléniques précédents. Le réactif de Denigès, le chlorure mercurique en solution hydroalcoolique, l'acétate mercurique en solution acétique employés dans des conditions variées se sont montrés inopérants; tous les sels mercuriques sont réduits, le glycol s'oxydant en divers composés dont des α -dicétones; c'est ainsi que le *méthyl-3 éthyl-4 hexyne-1 diol-3.4* donne de la *pentanediolone-2.3*, caractérisée par sa dioxime.

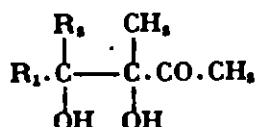
4° *Action de la potasse alcoolique.* — On sait que Moureu et Delange (29) ont hydraté les acides α -acétyléniques $\text{R}.\text{CH}_2.\text{C}\equiv\text{C}.\text{COOH}$ à l'aide de la potasse alcoolique. L'application de ce procédé à nos glycols ne conduit qu'à leur scission en acétylène et α -hydroxycétones:



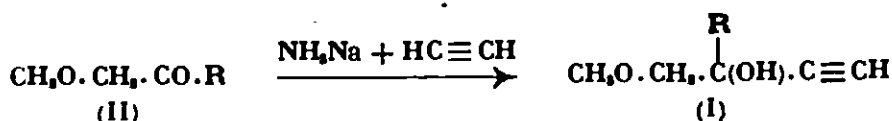
- (1) JOZITSCH, *Bull. Soc. Chim.*, 1903, **30**, 210. — (2) DUPONT, *Ann. de Chim.*, 1913, **30**, 495. — (3) R. LOCQUIN et SUNG WUSENG, *Bull. Soc. Chim.*, 1924, **30**, 599. — (4) LESPIEAU, *C. R.*, 1925, **180**, 442. — (5) LOCQUIN et SUNG WUSENG, *Bull. Soc. Chim.*, 1924, **35**, 602. — (6) BOUVEAULT et LOCQUIN, *Bull. Soc. Chim.*, 1906, **35**, 629. — (7) LOCQUIN et SUNG WUSENG, *C. R.*, 1922, **174**, 1427; 1923, **178**, 516 et 683; *Bull. Soc. Chim.*, 1924, **35**, 597 et 606. — (8) SUNG WUSENG, Thèse Lyon, 1923 et *Ann. de Chim.*, 1924, **1**, 341. — (9) J. COLONGE et O. BERNARD, *C. R.*, 1943, **213**, 202. — (10) HALLER, *Bull. Soc. Chim.*, 1922, **35**, 1076. — (11) HALLER et BAUER, *C. B.*, 1908, **147**, 824. — (12) HALLER et BAUER, *Ann. de Chim.*, 1913, **33**, 384. — (13) DU PONT DE NEMOURS, Brevets américains 2.106.180 à 2.106.182, 1938. FROMING et HENNION, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 654; HENNION, *Proc. Ind. Acad. Sci.*, 1938, **48**, 116. — (14) BAYER et C^{ie}, Brevet allemand 280.226, 1914; 284.764, 1915; 285.770, 1915; 289.800, 1916. — (15) FAWORSKI, *Journ. für prakt. Ch.*, 1913, **33**, 659. — (16) SCHMIDT et AUSTIN, *Ber.*, 1902, **35**, 3724. — (17) DIELS et JOHLIN, *Ber.*, 1911, **44**, 403. — (18) PETRENKO-KRITSCHENKO et KANTSCHOFF, *Ber.*, 1906, **39**, 1452. — (19) LÉVY, Thèse Nancy, 1923. — (20) SCHEIBLER et FISCHER, *Ber.*, 1922, **55**, 2903. — (21) SUNG WUSENG, *Ann. de Chim.*, 1924, **1**, 375. — (22) ZALKIND et TETERIN, *Ber.*, 1933, **33**, 321. — (23) ZALKIND et MOKHINACH, *J. Russ. phys. Chim.*, 1930, **62**, 1643. — (24) ZALKIND, *J. Chim. gén. Russ.*, 1936, **6**, 1085. — (25) ZALKIND, *J. Chim. gén. Russ.*, 1935, **5**, 1723. — (26) DUPONT, *Bull. Soc. Chim.*, 1936, **3**, 784 et 1030. — (27) SUNG WUSENG, *Ann. de Chim.*, 1924, **1**, 377. — (28) LOCQUIN et SUNG WUSENG, *C. R.*, 1923, **176**, 683. — (29) MOUREU et DELANGE, *C. R.*, 1901, **132**, 1121 et 1903, **136**, 753.

N° 54. — Essai de préparation d' α -glycols cétoniques;
par Georges BERNARD (+) et Jean COLONGE (29.7.44.)

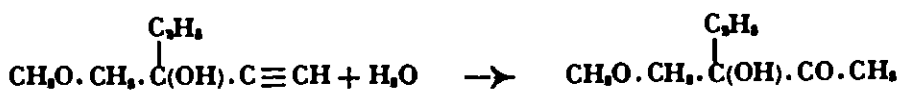
Dans le mémoire précédent, nous avons essayé d'obtenir les α -glycols bitertiaires cétoniques du type :



à partir des glycols α -bitertiaires acétyléniques correspondants; mais l'hydratation de la triple liaison de ces derniers, par les solutions mercuriques, a échoué; il y a réduction du sel métallique et le glycol est oxydé. Les propriétés réductrices des glycols précédents sont-elles dues à la nature tertiaire des deux hydroxyles ou bien à la position de ces deux groupements? Pour répondre à cette question il eût été souhaitable de pouvoir bloquer l'un des hydroxyles sous forme d'éther-oxyde par exemple, mais de tels composés ne sont guère accessibles; il nous a paru plus simple d'utiliser les éthers-oxydes des α -glycols primaires-tertiaires du type I que nous avons réussi à préparer à partir des cétones α -éthers-oxydes du type II par sodation suivie de l'action de l'acétylène :



Nous avons constaté que le *méthoxy-4 éthyl-3 butyne-1 ol-3* additionne normalement une molécule d'eau sous l'action du réactif de Denigès en donnant la *méthoxy-4 éthyl-3 butanol-3 one-2* :

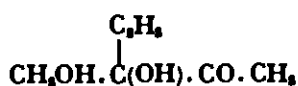


Les cétones-éthers-oxydes du type II se préparent en utilisant les données de divers auteurs (1) qui traitent par les composés organo-magnésiens mixtes, les nitriles éthers-oxydes eux-mêmes obtenus en appliquant la technique de D. Gauthier (2).

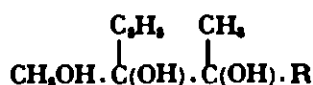
La sodation de ces cétones se fait facilement; l'acétylène se fixe ensuite sur le dérivé sodé avec de bons rendements à condition d'employer une pression supérieure à 1 kilogramme et de prolonger l'opération pendant 24 heures.

L'hydratation de la triple liaison demande une quantité de réactif de Denigès supérieure aux quantités habituellement employées; les cétones-alcools-éthers-oxydes formées sont très solubles dans l'eau aussi, leur extraction est-elle assez pénible.

Parmi les propriétés de tels composés, il était intéressant de voir leur comportement vis-à-vis des hydracides et spécialement de l'acide bromhydrique, afin de libérer la fonction alcool primaire; le petit nombre d'essais que nous avons entrepris semble indiquer que nous avons réussi à obtenir l'*éthyl-3 butanediol-3.4 one-2* :



On peut imaginer qu'il sera aisé de passer de cette cétone aux glycérols primaires-bitertiaires :



dont, d'après Delaby (5), aucun n'est connu.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Méthoxy-éthane-nitrile.



On place dans un ballon, muni d'un réfrigérant ascendant, des quantités équimoléculaires d'oxyde de méthyle monochloré (113 g) et de cyanure cuivreux (132 g)

très sec; on chauffe légèrement pour amorcer la réaction, puis, on refroidit par bain d'eau de façon à modérer l'ébullition sans l'arrêter. Le réfrigérant est ensuite renversé et l'on distille à sec. Le distillat donne, par rectification, 78 g de produit bouillant entre 119° et 121°; rendement 78 0/0.

Méthoxy-1 butanone-2.



On prépare un magnésien à partir de 44 g de métal, 196 g de bromure d'éthyle et 930 cm³ d'éther anhydre; on lui ajoute ensuite, goutte à goutte, la solution de 93 g de méthoxyéthane nitrile dans 125 cm³ d'éther tout en agitant violemment; on termine par un chauffage de 3 heures.

Après hydrolyse sur glace (1200 g) et acide sulfurique (193 g), on décante, neutralise la couche aqueuse et distille jusqu'à ce qu'une prise d'essai du distillat ne donne plus de couche organique par saturation avec du carbonate de potassium. Le distillat est saturé par du chlorure de sodium et extrait plusieurs fois à l'éther; les solutions étherées sont neutralisées par addition d'acide oxalique anhydre, séchées sur sulfate de sodium et distillées; on a finalement 106 g de produit bouillant entre 133° et 136°; rendement 80 0/0.

La méthoxybutanone donne avec l'eau un mélange à miscibilité partielle bouillant vers 90°.

Méthoxy-4 éthyl-3 butyne-1 ol-3 C₇H₁₂O₂.



On ajoute goutte à goutte 102 g de cétone méthoxylée en solution dans 100 cm³ d'éther à la suspension de 41 g d'amidure de sodium commercial dans 400 cm³ d'éther. L'opération est faite dans l'appareil décrit dans le précédent mémoire, appareil permettant de recueillir l'ammoniac dégagé dans de l'acide sulfurique titré. Après l'addition qui dure une heure, on chauffe encore pendant trois heures; 95 0/0 de l'ammoniac sont alors libérés.

L'action de l'acétylène est réalisée sous 1,300 kg de pression et entre — 15° et 0°; on abandonne ensuite, sous cette pression, pendant 24 heures. Après le traitement habituel, on obtient 108 g de produit bouillant entre 70° et 73° sous 17 mm; rendement 84 0/0.

Liquide incolore:

$E_{\text{D}} = 70^\circ\text{--}71^\circ$; $E_{\text{m}} = 165^\circ$.

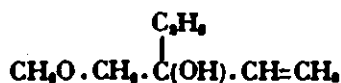
Très soluble dans l'eau; donne un précipité blanc avec le nitrate d'argent ammoniacal:

$d_4^{15} = 0,960$; $n_D^{15} = 1,4455$.

R. M. observé 35,50 calc. 35,69

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$ Trouvé C 65,10 H 9,24 OCH_3 23,9 Calc. C 65,62 H 9,37 OCH_3 24,21

Méthoxy-4 éthyl-3 butène-1 ol-3 C₇H₁₄O₂.



On dissout 25,6 g de l'alcool précédent dans 80 cm³ d'eau et l'on hydrogène, en présence de 10 g de nickel Raney, jusqu'à ce que la quantité théorique d'hydrogène (4,5 l) soit absorbée; temps 1 h. 30. La solution est saturée par du chlorure de sodium et l'on extrait à l'éther; on obtient 18 g de produit bouillant à 154° sous 750 mm; rendement 70 0/0.

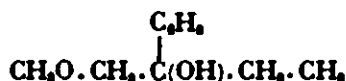
Liquide soluble dans l'eau; ne donne aucun précipité avec le nitrate d'argent ammoniacal:

$E_{\text{m}} = 154^\circ$; $d_4^{15} = 0,912$; $n_D^{15} = 1,4310$.

R.M. observé 36,90 calc. 37,22

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$ Trouvé C 64,32 H 10,88 Calc. C 64,61 H 10,76

Méthoxy-1 éthyl-2 butanol-2 C₇H₁₄O₂.



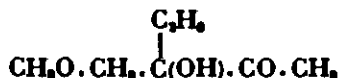
On dissout 19,2 g de composé acétylénique dans 70 cm³ d'eau et l'on hydrogène en présence de 10 g de nickel Raney; volume absorbé 6,5 l en 5 h. 30. La solution aqueuse est saturée de chlorure de sodium, le glycol est extrait à l'éther; rendement 16 g de produit bouillant entre 154° et 155° sous 750 mm; soit 80 0/0 de la théorie. Pour ce même composé Polomaa (3) indique $E_{100} = 157^{\circ}, 7-158^{\circ}, 2$.

Liquide soluble dans l'eau :

$E_{100} = 155^{\circ}$; $d_4^{15} = 0,906$; $n_D^{15} = 1,4258$.

		R.M. observé 37,31	calc. 37,69	
$C_7H_{10}O_2$	Trouvé	C 63,45	H 12,28	Calc. C 63,63 H 12,13

Méthoxy-4 éthyl-3 butanol-3 one-2 $C_7H_{10}O_2$.



A 650 cm³ de réactif de Denigès bouillant, on ajoute goutte à goutte 115 g de méthoxy-4 éthyl-3 butyne-1 ol-3 tout en agitant mécaniquement. Durée totale du chauffage 1 h. 45. Après refroidissement, la couche aqueuse est saturée par du chlorure de sodium, l'on fait 8 extractions de 50 cm³ d'éther et l'on termine l'épuisement dans un perforateur type Neumann. Finalement, 114 g de produit bouillant à 72° sous 13 mm sont obtenus; rendement 87 0/0.

Liquide très soluble dans l'eau :

$E_{100} = 72^{\circ}$; $E_{100} = 181^{\circ}-182^{\circ}$; $d_4^{15} = 1,008$; $n_D^{15} = 1,4324$.

		R.M. observé 37,58	calc. 37,70	
$C_7H_{10}O_2$	Trouvé	C 57,30	H 9,75	OCH ₃ 20,9
	Calculé	57,53	9,58	21,23

Semicarbazone. — Très soluble dans l'eau; F. 143° après cristallisation dans l'acétate d'éthyle; rendement 25 0/0.

$C_8H_{11}O_2N_2$	Trouvé	N 20,85	Calc. N 20,68
-------------------	--------	---------	---------------

Méthoxy-1 éthyl-2 butanediol-2.3 $C_7H_{10}O_2$.



La solution de 23,5 g de composé précédent dans 70 cm³ d'eau est hydrogénée sur 10 g de nickel Raney; volume absorbé 3,5 l; temps 5 h. 35. Le liquide homogène est distillé de façon à chasser la plus grande partie de l'eau et le résidu est deshydraté par distillation en présence de benzène; on rectifie sous vide; rendement 21 g de produit bouillant à 94°-96° sous 17 mm; soit 88 0/0.

Liquide sirupeux, très soluble dans l'eau :

$E_{100} = 96^{\circ}$; $d_4^{17} = 1,021$; $n_D^{17} = 1,4480$.

		R.M. observé 38,80	calc. 39,21	
$C_7H_{10}O_2$	Trouvé	C 56,42	H 11,06	OCH ₃ 20,45
	Calculé	56,75	10,81	20,94

Action de l'acide bromhydrique sur méthoxy-4 éthyl-3 butanol-3 one-2. — On sait d'après divers chercheurs et en particulier Hamonet (4) que l'acide bromhydrique anhydre permet de couper certains éthers-oxydes de polyols. Nous avons fait l'essai suivant : 17 g (théorie 14,2 g) d'acide bromhydrique gazeux et sec sont dissous dans 26 g de cétol méthoxylé précédent refroidi vers 0°; après trois jours on traite par l'eau, extrait à l'éther, lave au bicarbonate de sodium, et rectifie; sous 10 mm on obtient :

1.	75°- 80°	8 g
2.	80°-125°	13 g (palier vers 120°)
3.	Résidu	1 g

La fraction 2 cristallise; les cristaux sont purifiés par cristallisation dans un mélange à volumes égaux d'eau et d'alcool méthylique; point de fusion 58°.

$C_8H_{12}O_4$	Trouvé	C 54,4	H 8,98	Calc. C 54,54 H 9,09
----------------	--------	--------	--------	----------------------

Produit soluble dans l'eau et entraînable dans la vapeur d'eau. Sa constitution reste à démontrer.

(1) D. GAUTHIER, *Ann. de Chim.*, 1909, 16, 317; SOMMELET, *Ann. de chim.*, 1906, 9, 514; PALFRAY et SABETAY, *Bull. Soc. Chim.*, 1928, 43, 902; R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.*, 1929, 45, 152; M. DARMON, *C. R.*, 1933, 197, 1328. — (2) D. GAUTHIER, *Ann. de Chim.*, 1909, 16, 302. — (3) PALOMAA, *C.*, 1918, 1, 1145. — (4) HAMONNET, *Ann. de chim.*, 1918, 10, 6 à 30. — (5) DELABY, dans *Traité de Chimie organique de V. Grignard*, t. 6, p. 444.

N° 55. — Contribution à l'étude de la stéréochimie cyclanique (XIV).
Phénomènes d'orientation spatiale lors de la réduction de l' α -méthylcyclohexanone; par MM. P. ANZIANI et R. CORNUBERT (29.7.44).

Les auteurs montrent que les α -méthylcyclohexanols s'obtiennent dans un état au moins très voisin de la pureté stérique en utilisant les modes opératoires préconisés par d'autres chimistes avant leurs recherches. Ils ont étendu celles-ci dans maintes directions en ce qui concerne la technique de la réduction de l' α -méthylcyclohexanone. Les méthodes auxquelles ils ont fait appel ne leur ont fourni que des mélanges des deux alcools stéréoisomères.

La réduction de l' α -méthylcyclohexanone en les α -méthylcyclohexanols *cis* et *trans* a déjà été examinée par plusieurs auteurs, mais nous avons été amenés à la réétudier du fait de nos travaux sur les α,α' -diméthylcyclohexanols, recherches qui feront l'objet de mémoires développés dans cette série de publications (1). La réduction de l' α,α' -diméthylcyclohexanone ne nous a en effet conduits qu'à l'un des trois alcools possibles de ce type en utilisant certaines conditions expérimentales, et à un autre des trois alcools en faisant appel à d'autres conditions de travail; quant au troisième nous croyons actuellement en produire une très petite quantité en employant une certaine technique. Autrement dit, nous avons obtenu, semble-t-il, des α,α' -diméthylcyclohexanols stériquement purs quand les chimistes qui se sont intéressés à la réduction de l' α -méthylcyclohexanone déclarent généralement isoler des mélanges des α -méthylcyclohexanols ou n'ont pas approfondi la question du degré de pureté stérique des alcools qu'ils ont décrits.

Dans le tableau suivant, dans lequel les nombres expriment le pourcentage en isomère *cis*, nous résumerons tout d'abord les résultats obtenus par nos prédécesseurs (2).

	Platine en milieu acétochlorhydrique		Sodium et	
	colloïdal	noir	alcool	éther humide
Skita (3)	ne parle que de <i>cis</i>			
Gough, Hunter et Kenyon (4)	62 0/0		23	19
von Auwers (5)			ne parle que de <i>trans</i>	
Godchot et Bedos (6)	20 0/0		0	
	au maximum			
Skita et Faust (7)	75		ne parlent que de <i>trans</i>	
Vayon, Mlle Perlin et Ho- reau (8)		riche en <i>cis</i>	ne parlent que de <i>trans</i>	

De plus Skita et Faust (7) ont apporté les précisions suivantes:
1° Une production de 100 0/0 de forme *cis* n'a jamais été notée;
2° Par le platine colloïdal en solution acétochlorhydrique on isole l'isomère *cis* en quantité dominante en opérant à 70° et sous une pression de 3 kgs d'hydrogène (75 0/0), mais les hydrogénations qui exigent un temps très court, fournissent de plus grandes quantités d'isomère *cis* que les autres; par suite, la diminution de l'activité du catalyseur, de la pression d'hydrogène, de la température, de la concentration en acide, conduit à un affaiblissement de la teneur en isomère *cis* dans une proportion qui dépend aussi de la nature du milieu (un essai a été effectué en présence de cyclohexylamine); pour la proportion d'isomère *cis* ils trouvent alors des nombres compris entre 35 et 55 0/0.

Finalement pour avoir l'un ou l'autre isomère à l'état de pureté, les auteurs utilisent les procédés suivants:

1° Pour le *cis*: hydrogénation par le platine en milieu acétique en présence d'acide chlorhydrique, transformation en phtalate acide, saponification de ce dernier (9);

2° Pour le *trans*: hydrogénation par le sodium et l'alcool; le produit est ensuite purifié par l'intermédiaire du phtalate acide.

Notre but était dès lors d'essayer d'apporter des éclaircissements sur la constitution stérique des α -méthylcyclohexanols engendrés par diverses méthodes et aussi d'en éprouver de nouvelles. Nous préciserons de suite que nous avons fait appel aux phényluréthanes comme produits de caractérisation et que, chaque fois que nous indiquerons avoir identifié l'un ou l'autre des stéréoisomères, c'est par une épreuve de mélange entre le phényluréthane d'une fraction de cristallisation et l'un des dérivés de ce type; nous rappellerons également les points de fusion de ces phényluréthanes de comparaison: *cis* 93, *trans* 106.

I. — Réduction par l'hydrogène naissant en milieu alcalin.

Le degré de pureté stérique des alcools préparés au moyen du sodium et de l'alcool absolu d'une part, du sodium et de l'éther humide d'autre part, a été tout d'abord vérifié. De plus, pour comparaison avec certains essais effectués avec le noir de platine, la réduction de l' α -méthylcyclohexanone a été également réalisée au moyen du sodium et de l'alcool butylique. Dans les trois cas il n'a pu être isolé que le dérivé *trans*; le dérivé *cis* n'a pu être caractérisé directement. Cependant la considération des points de fusion des phényluréthanes bruts et celle du diagramme de fusion des mélanges de phényluréthanes purs conduisent à penser que l'isomère *cis* existe dans ces trois alcools pour les quantités suivantes:

Sodium et alcool éthylique 3 0/0.

Sodium et éther humide 1 0/0.

Sodium et alcool butylique 1-2 0/0.

II. — Réduction par l'hydrogène moléculaire en présence de noir de platine.

Avec cette technique, et en nous inspirant de l'idée exprimée par Skita et Faust, nous avons fait différents essais dans le but :

1° De reconnaître l'influence de divers solvants sur la vitesse de réduction (*);

2° De nous rendre compte de l'influence de cette dernière ainsi que de la nature du milieu sur le phénomène d'orientation stérique. En réalité la vitesse de réduction ne doit pas être considérée comme un facteur en soi; elle dépend en effet essentiellement de la nature du milieu et de l'activité du catalyseur et doit être envisagée comme la résultante d'au moins deux effets ainsi que Vavon l'a déjà fait ressortir (10)

Dans des expériences préliminaires faites avec un platine que nous appellerons n° 1, nous avons pu nous convaincre que la vitesse d'hydrogénation varie avec la nature du solvant; il a été ainsi constaté que le dioxane a une action pernicieuse tandis que l'acide chlorhydrique-acétique a une action favorable. Le tableau qui suit indique les temps nécessaires exprimés en minutes pour fixer un volume déterminé d'hydrogène; les essais ont été effectués dans l'ordre arithmétique en employant 1/20 de mol. g de cétone, 25 cm³ de solvant et 2 g de platine.

Essai n°	1	2	3	4	5	6	7
Milieu	Acide acétique	Dioxan	Alcool butylique	Alc. but. + butyl. de sodium	Cyclohexane	Oxyde de butyle	Acide acétique + ClH
100 cm ³	4	9	4	6	7	8	3
500 cm ³	21	145	22	29	30	235	15
600 cm ³		311					
1.000 cm ³	59		58	68	88	570	35
Fin d'hydrogénation (1105 cm ³)	106		118 (1140)	128 (1200)	180 (1100)		60 (1280)

Des cristallisations fractionnées des phényluréthanes bruts des divers alcools obtenus ont été réalisées dans l'éther de pétrole bouillant entre 40 et 70; dans ce solvant le phényluréthane de l'isomère *cis* est plus soluble que celui de l'isomère *trans*; de ce solvant le phényluréthane *cis* se sépare souvent en flocons, celui de l'alcool *trans* en cristaux trapus. C'est ainsi que dans les produits correspondant aux essais 2 à 6 inclusivement, l'isomère *trans* a pu être caractérisé. De plus, dans deux cas, un troisième corps F. 113°-115° a surgi dont le mélange avec le phényluréthane *trans* fond à 85°-87°; ce corps n'a pas encore été identifié. Il forme des cristaux plats et miroitants et est bien moins soluble dans l'éther de pétrole léger que le phényluréthane *trans*. Cette substance azotée a fait son apparition d'abord dans l'essai 1 à côté de l'isomère *trans* et de mélanges des isomères *cis* et *trans* de bas point de fusion (cet abaissement du point de fusion ne peut être dû à ce corps F. 113°-115° car il est extraordinairement peu soluble dans l'éther de pétrole ce qui n'est pas le cas de ces mélanges); l'isomère *cis* n'a cependant pu être caractérisé. Cette substance a été également décelée dans le cas de l'essai 7 mais seulement à côté de l'isomère *cis*; il ne semble pas s'être fait d'isomère *trans*. Il faut remarquer que ce corps non identifié n'a été trouvé qu'en milieu acétique et que les deux essais comportant ce milieu se situent aux deux extrémités de la série

(*) Solvants déjà utilisés à propos de l' α,α' -diméthylcyclohexanone (cyclohexane, oxyde de butyle, dioxan, alcool butylique en présence ou en l'absence de butylate de sodium, acide acétique en présence ou en l'absence d'acide chlorhydrique).

de ces expériences, donc sont séparés par d'autres essais pour lesquels ce corps ne s'est pas formé ou tout au moins n'a pu être mis en évidence. Son étude se poursuit.

Par des cristallisations fractionnées dans l'éther de pétrole 40-70, et en appréciant la constitution des mélanges de phényluréthanes par le diagramme de fusion de ces corps dans les seuls cas évidemment où cette substance F. 113°-115° n'a pas été décelée, on arrive aux résultats approximatifs suivants pour le phénomène d'orientation (*), les nombres continuant à représenter, comme dans la suite de ce mémoire, la proportion d'isomère *cis* :

2 dioxan *	19-38 (**)	5 cyclohexane *	40-48
3 alc. butylique *	65-74		?
4 alc. et butylate de sodium *	63-77	6 oxyde de butyle *	

Ce résultat inattendu de l'isolement d'un troisième corps aussi bien que l'étude de l'influence des solvants, nécessitaient une confirmation; aussi une deuxième série d'expériences a-t-elle été effectuée que résume la partie supérieure du tableau qui suit (essais 8 à 14 réalisés dans l'ordre indiqué en employant le platine n° 1); ces expériences n'ont pas fait retrouver le corps F. 113°-115° tant en milieu acétique (essai 11) qu'en milieu acétochlorhydrique (essai 12), mais ont confirmé l'influence du dioxane sur la vitesse de réaction (essai 10); par contre, l'oxyde de butyle s'est révélé un solvant aussi intéressant que d'autres à ce point de vue.

Pour ce qui est du dioxan et de l'oxyde de butyle, une troisième série d'essais a été engagée avec un autre échantillon de platine dit n° 2, série incluant les essais 15 à 19 qui ont été également exécutés dans l'ordre indiqué de façon à encadrer l'essai au dioxan par des essais identiques entre eux; ici encore le dioxan s'est nettement révélé comme le milieu le plus retardateur tandis que l'oxyde de butyle restait un milieu favorable en ce qui concerne la vitesse de travail.

Quant à l'opposition manifestée dans les milieux acétique et acétochlorhydrique entre les essais 1 et 7 d'une part, 11 et 12 d'autre part, tant pour la vitesse de travail que pour la nature des corps formés, une nouvelle vérification s'imposait. Elle a fait l'objet des essais 20 dans l'acide acétique et 21 en milieu acétochlorhydrique en employant le platine n° 2 à un moment où nous l'avions fortement fatigué par des hydrogénations d'oxime d' α -méthylcyclohexanone; dans l'un et l'autre cas nous n'avons pu retrouver le corps F. 113°-115° reconstituant ainsi les essais 11 et 12 quant à la nature des produits engendrés.

Le tableau suivant résume tous ces essais effectués dans les conditions des essais 1 à 7 mais en employant 1/10 de mol. g de cétone (12) (**):

Platine N°	Essai N°	Milieu	isomère <i>cis</i> 0/0 d'après le point de fusion		durée (*)
			du phé- nyl-uré- thane brut	des diverses fractions de celui-ci	
1	8	cyclohexane.....	60-65	50-63	48
1	9°	oxyde de butyle.....	65-77	76-79	77
1	10°	dioxan.....	73-77	70-73	119
1	11°	acide acétique.....	70-82	68-70	75
1	12°	acide + ClH.....	87-95	92-97,5	79
1	13°	alcool butylique.....	82-91	79-91	60
1	14°	alcool + butylique de Na.....	43-45	51-58	117
2	15°	cyclohexane.....	77-83	77-88	79
2	16°	oxyde de butyle.....	73-80	69-85	60
2	17°	dioxan.....	73-79	68-79	132
2	18	oxyde de butyle.....	79	82-90	94
2	19	cyclohexane.....	73-77	74-87	86
2	20°	acide acétique.....	45	42-53	152
2	21°	acide + ClH.....	97	96-97	96

(*) Temps en minutes nécessaire pour fixer 1500 cm³ d'hydrogène.

En ce qui concerne les opérations réalisées dans l'acide acétique chlorhydrique on trouve des pourcentages nettement supérieurs à ceux annoncés par Skita et Faust ?

(*) Le signe * signifie que l'isomère *trans* a été effectivement caractérisé.

(**) Nous aboutissons à un intervalle de pourcentage et non à un pourcentage déterminé car certaines fractions de phényluréthanes ont des constantes de fusion qui ne correspondent pas rigoureusement à celles notées à propos des mélanges binaires préparés pour l'établissement du diagramme de fusion. Serait-ce dû à des traces indécélables du corps, F. 113°-115°.

(***) Un astérisque signifie que l'isomère *cis* a été caractérisé effectivement.

aussi avons-nous cherché un recoupement de nos résultats dans la détermination de la densité de nos alcools suivant la technique de ces auteurs. A une exception près (essai 8), cette mesure, effectuée dans le cas des solvants facilement éliminables (cyclohexane et acide acétique) nous a systématiquement donné des résultats inférieurs à ceux fournis par l'étude des phényluréthanes.

Essai 8	60 0/0	Essai 11	33 0/0	Essai 12	73 0/0
15	67	20	33	21	80
19	58				

Or, nous n'avons isolé que le phényluréthane de l'alcool *cis* dans le cas de l'acide acétique chlorhydrique à côté de très petites quantités de mélanges de point de fusion légèrement abaissé quand Skita et Faust annoncent une teneur maxima de 75 0/0 en isomère *cis*; nous ne pouvons donc considérer notre méthode aux phényluréthanes que comme plus juste que la détermination des pourcentages par les densités et ceci malgré les imperfections de notre procédé d'investigation.

La méthode des densités nous paraît d'ailleurs très délicate à manier ici car les deux constituants purs ont des densités qui ne diffèrent que de 0,01 et ce n'est pas avec des prises d'essai de cétone comprises entre 5 et 15 g que l'on peut atteindre des alcools physiquement non critiquables; or, c'est précisément ce qu'ont fait Skita et Faust et c'est ce que nous avons fait nous-mêmes. Nous pensons trouver une preuve de ce que nous avançons en indiquant que dans le cas de la réduction par le nickel de Raney, il a été obtenu 27 g d'alcool passant en un degré et qu'ont concordé alors les teneurs trouvées par la méthode de la densité et par les deux méthodes des constantes de fusion, soit du phényluréthane brut, soit des fractions auxquelles conduit ce dernier (voir plus loin).

Des résultats de ces 21 essais nous dégagons les conclusions suivantes :

1° A l'exception du milieu acéto-chlorhydrique qui ne fournit que l'isomère *cis*, tous les milieux utilisés, qu'ils soient acide, neutre ou alcalin, ont conduit à un mélange des isomères *cis* et *trans*. Toutefois, en passant aux phényluréthanes, seuls les milieux acétique et acétochlorhydrique ont produit chacun une fois sur trois, une substance non identifiée F. 113°-115°; cette dernière s'est alors formée à côté des phényluréthanes isomères *cis* et *trans* dans le cas du milieu acétique, et à côté du seul isomère *cis* dans le cas du milieu acétochlorhydrique;

2° En particulier dans l'alcool butylique, en présence ou en l'absence de butylate de sodium, on rencontre ce mélange d'alcools tandis que l'alcool butylique et le sodium ne donnent pratiquement que l'isomère *trans*;

3° Dans le dioxan l'opération a toujours été la plus lente; les autres milieux se révèlent équivalents entre eux, conduisant à des vitesses d'hydrogénation plus ou moins grandes d'une série d'expériences à l'autre; cependant on peut observer des anomalies; tel est le cas de l'oxyde de butyle (essai 6) par comparaison avec les essais 9, 16 et 18, tel est encore le cas de l'alcool butylique en présence de butylate de sodium (essai 14, comparé à l'essai 13, par rapport à l'essai 4, comparé à l'essai 3);

4° La vitesse d'hydrogénation ne paraît pas avoir ici d'influence marquée sur la teneur en isomère *cis* si l'on considère le cas de l'oxyde de butyle (essais 16 et 18); par contre, dans le cas de l'acide acétique la variation de la teneur en isomère *cis* est dans le sens des observations de Skita et Faust (essais 11 et 20) (16) tandis que l'inverse se note dans le cas du cyclohexane (essais 8, 15 et 19) autrement dit l'influence de la nature du solvant paraît plus constante sur la vitesse de réduction phénomène d'orientation stérique;

5° Par contre, il est tout à fait net que l'acide chlorhydrique a une action directe sur le phénomène d'orientation; il fournit régulièrement beaucoup plus d'isomère que sur le *cis* que ne le fait le seul milieu acétique, d'ailleurs on ne trouve plus alors que l'isomère *cis*.

III. — Réduction par l'hydrogène naissant en milieu acide.

Nous avons cherché à retrouver le résultat acquis dans le cas du milieu acéto-chlorhydrique en employant l'hydrogène naissant en milieu acide. Avec l'amalgame de sodium agissant en milieu hydroalcoolique en présence d'acide acétique, nous avons isolé un phényluréthane contenant environ 5 0/0 d'isomère *cis* (Rt 5 0/0). Avec le zinc et l'acide acétique, le phényluréthane a contenu 75 0/0 d'isomère *cis* (Rt 1 0/0) de même qu'avec le zinc et l'acide chlorhydrique. Nous parlons ici de phényluréthane et non d'alcool, car l'isolement de ce phényluréthane ne s'est pas réalisé dans des conditions non critiquables à cause de la faiblesse des rendements. Dans le cas de l'amalgame de sodium il semble qu'on puisse conclure que l'acide acétique intervient à peine dans la production de l'hydrogène, mais essentiellement comme neutralisant de la soude formée; nous reviendrons sur ces expériences.

IV. — Réduction par le nickel de Raney.

Ce catalyseur n'a pas seulement retenu notre attention à cause de sa facile préparation et des résultats si intéressants qu'il donne généralement, mais encore à cause d'une remarque faite par R. Paul dans une conférence sur ce catalyseur. R. Paul (12), traitant de la question de l'hydrogénation des systèmes diéniques conjugués, et constatant que le nickel de Raney, à l'opposé du noir de platine, se comporte « comme le sodium et l'alcool absolu, ou d'une façon plus générale comme les sources d'hydrogène naissant » a dit que le nickel de Raney devait fixer l'hydrogène à l'état d'atomes; il a considéré cette hypothèse comme d'autant plus vraisemblable qu'il existe de nombreuses analogies entre le nickel de Raney et le nickel spongieux électrolytique et que cette dernière variété de nickel saturée d'hydrogène restitue cet hydrogène à l'état d'atomes ou de molécules triatomiques. Le nickel de Raney, qui fait opérer en milieu alcalin (13), pouvait dès lors conduire à l'isomère *trans*. Or, l' α -méthylcyclohexanone ainsi traitée a engendré un mélange des isomères *cis* et *trans* sans qu'on trouve le corps F. 113°-115° à côté des phényluréthanes, mélange cependant moins riche en isomère *cis* que celui fourni par le noir de platine en milieu acétochlorhydrique :

Par le point de fusion :

1° Du phényluréthane brut	67-77	0/0
2° des fractions émanant de ce dernier	67-76	
Par la densité	72	

D'ailleurs, nous n'avons pu en obtenir de phthalate acide *cis* pur contrairement à ce que nous avons observé, après d'autres chimistes d'ailleurs, avec l' α -méthylcyclohexanol préparé en milieu acéto-chlorhydrique sous l'influence du noir de platine. Cependant on peut en extraire l'isomère *cis* à l'état pur par action fractionnée de l'isocyaate de phényle.

V. — Réduction par l'isopropylate d'aluminium.

Lund (14) a indiqué que ce réactif transforme l' α -méthylcyclohexanone en alcool avec un rendement de 95 0/0, mais il a négligé l'aspect stérique de la question. Cette méthode revêt un intérêt particulier car elle ne fait intervenir ni hydrogène moléculaire, ni hydrogène naissant. Avec un excellent rendement nous avons isolé un alcool très riche en isomère *trans* puisque la teneur en isomère *cis* est comprise entre 6 et 14 0/0; la préparation du phényluréthane n'a pas davantage conduit au corps F. 113°-115°.

Conclusions.

Finalement, par hydrogénation de l' α -méthylcyclohexanone la meilleure source d'alcool *cis* reste le produit de réduction par le noir de platine en milieu acéto-chlorhydrique tandis que plusieurs techniques permettent d'atteindre l'isomère *trans* : sodium et réactifs divers (et résultat nouveau, mais moins intéressant, l'isopropylate d'aluminium). Dans ces cas les mélanges obtenus sont *extraordinairement* riches en l'un ou l'autre des stéréoisomères, et ceci explique que le même réactif, l'anhydride phthalique, permette l'isolement de l'un ou l'autre alcool à l'état de pureté suivant le produit auquel on s'adresse.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

L' α -méthylcyclohexanone nécessaire pour ces recherches a été purifié par l'intermédiaire de sa combinaison bisulfite.

I. — Réduction par l'hydrogène naissant en milieu alcalin. — Les phényluréthanes obtenus ont fondu respectivement à 100°-105°, 103°-105° et 102°-105° pour les systèmes réducteurs : sodium et alcool, sodium et éther humide, sodium et alcool butylique. De plus, de petites quantités d' α -méthylcyclohexanol ayant échappé à la transformation en phényluréthane, ont été traitées de nouveau par l'isocyanate de phényle et ont donné encore des phényluréthanes riches en isomère *trans*. Ainsi, avec le sodium et l'éther humide on a pu retrouver 0,3 g de phényluréthane fondant à 96°-103° après étalement sur porcelaine poreuse et à 101°-105° après cristallisation dans l'éther de pétrole. Il n'y a donc pas possibilité d'isoler la moindre quantité d'une fraction de bas point de fusion, mais cela ne signifie pas que les alcools ainsi engendrés ne contiennent pas de très petites quantités d'isomères *cis*; c'est la conclusion à laquelle on aboutit en considérant le diagramme de fusion des phényluréthanes *cis* et *trans*.

II. — *Réduction par l'hydrogène moléculaire en présence de noir de platine.* — 1/20 de mol. g de cétone (essais 1 à 7) puis 1/10 (essais 8 à 21) ont été dissous dans 25 cm³ de solvant et mis en présence de 2 g de noir de platine; l'hydrogénation a été poursuivie à la température ordinaire sous une pression d'un mètre d'eau. La cétone n'ayant pas réagi a été éliminée à froid à l'état de semicarbazone. Tous les alcools isolés ont bouilli, avec des marges de température différentes, entre 163 et 165,5.

2 g de ces divers échantillons d' α -méthylcyclohexanol ont été convertis à froid en phényluréthane dans l'éther de pétrole 40-70; l'opération a duré 12 jours. La diphenylurée a été éliminée à l'éther de pétrole, et le résidu d'évaporation du solvant a été ensuite traité par 10 cm³ d'éther de pétrole froid pour enlever des traces éventuelles de produits d'imprégnation, filtré et clairié par 3 cm³ d'éther de pétrole. Le point de fusion a été alors déterminé; c'est ce que nous appelons le point de fusion brut. Par recristallisation de ce phényluréthane brut dans l'éther de pétrole 40-70, on a fréquemment extrait à l'état presque pur ou pur, mais en quantités variables, le dérivé de l'alcool *trans*.

En ce qui concerne la détermination des points de fusion, l'établissement du diagramme de fusion des phényluréthanes *cis* et *trans* a montré l'extrême importance de la technique opératoire. Aussi, après avoir adopté celle qui sera indiquée un peu plus loin, avons-nous repris tous les points de fusion des phényluréthanes. Ce sont les valeurs ainsi trouvées qui figurent dans le tableau qui suit.

N°	(*)	(**)	(***)				N°	(*)	(**)	(***)			
	F	F'	a	b	c	d		F	F'	a	b	c	d
8	68-75	2290	12	28	48	74	15	73-83	2230	20	46	79	118
9	70-75	2240	27	50	77	106	16	72-81	2130	19	37	60	94
10	70-81	2100	32	73	119	205	17	71-81	2200	41	85	132	188
11	72-78	2240	21	46	75	110	18	71-83	2200	43	69	94	124
12	83-88	2180	23	49	79	117	19	70-80	2350	24	53	86	125
13	80-85	2150	15	35	60	94	20	69-87	2030	32	82	152	322
14	70-86	2160	35	67	117	185	21	86-92	2280	23	54	96	149

(*) Point de fusion du phényluréthane brut; sur la signification de F et F' voir un peu plus loin.

(**) Quantité d'hydrogène fixée en cm³.

(***) Temps en minutes pour fixer un volume déterminé d'hydrogène :

a : 500 cm³; b : 1.000 cm³; c : 1.500 cm³; d : 2.000 cm³.

Diagramme de fusion des phényluréthanes cis et trans. — Les alcools purs préparés par l'intermédiaire de leurs phtalates acides (*cis* F. 104°,5-105°) et *trans* F. 125°-126°) ont respectivement bouilli à 162°-162°,5 (*cis*) et 164°-164°,5 (*trans*); leurs phényluréthanes ont fondu respectivement à 93 (*cis*) et 106 (*trans*). Ces phényluréthanes ont été mélangés dans les proportions indiquées ci-dessous; chaque mélange a été dissous dans l'éther et le résidu d'évaporation du solvant a été broyé; le diagramme s'établit d'après les données suivantes qui représentent la moyenne de deux mesures sauf pour les teneurs marquées d'une croix qui représentent la moyenne de trois mesures (la partie centrale du diagramme est en effet la plus délicate à établir):

<i>cis</i> 0/0	F	F'	<i>cis</i> 0/0	F	F'	<i>cis</i> 0/0	F	F'
1	102,5	106	50 +	71	83	75 +	68,5	79
5	97,5	105,5	55 +	68,5	80	85	75	86,5
10	91,5	103,5	60 +	67,5	74,5	95	84,5	90,5
25 + ...	78,5	97	65 +	67,5	75	99	90	92,5
40 + ...	70,5	89	70 +	67,5	77,5			

Il y a donc possibilité de déceler même 1 0/0 de l'un des stéréoisomères dans l'autre, mais il est alors prudent d'opérer à côté du phényluréthane pur. Ces données correspondent à la technique suivante. Chaque échantillon est introduit en très petite quantité dans un tube très fin et celui-ci est disposé à côté d'un thermomètre à très petit réservoir sans renflement de verre de telle manière que la hauteur de matière corresponde à la hauteur du réservoir. Le système tube-thermomètre est immergé dans de l'acide sulfurique contenu dans un tube plongeant lui-même dans un bain de cet acide chauffé sans agitation. D'un essai à l'autre la vitesse d'élévation de la température a été maintenue constante. La fusion est suivie à la loupe et l'on note d'une part (F) la température correspondant au début de formation des gouttelettes, d'autre part (F') la limpidité absolue. Nous avons également établi ce diagramme en utilisant des mélanges fondus disposés dans des tubes plongeant directement dans le bain chauffé en agitant constamment; les courbes ainsi obtenues avec ces deux procédés se sont sensiblement superposées dans les domaines 0-45 et 75-100 0/0 d'isomère *cis*, mais il n'en a plus été de même dans la partie centrale

où le minimum est tombé à 63 au lieu de 67,5. D'autres auteurs ont d'ailleurs trouvé un minimum inférieur à 60 (8).

Densités. — Pour nos calculs de pourcentages par les densités, nous avons utilisé la moyenne entre les nombres de Skita et Faust (7) et ceux de Hückel et Hagen-guth (2) ramenés à 20/4 grâce à la moyenne classique de variation de la densité en fonction de la température, soit 0,00093 par degré qui a montré ici toute sa valeur.

	S et F	H et H		S et F	H et H
<i>cis</i>	0,9356 (18/4)	0,9381 (15,9/4)	} soit à } 20/4	0,9337	0,9340
<i>trans</i>	0,9241 (19,7/4)	0,9245 (19/4)		0,9238	0,9236

Nous n'avons naturellement pris les densités que dans les cas où les solvants des hydrogénations catalytiques étaient facilement éliminables, donc dans les cas du cyclohexane et de l'acide acétique. A 20/4 nous avons trouvé les nombres suivants :

Essai n°	Densité	Essai n°	Densité
8	0,9297	19	0,9295
11	0,9270	20	0,9270
12	0,9310	21	0,9318
15	0,9304		

III. — Réduction par l'hydrogène naissant en milieu acide :

a) **Réduction par l'amalgame de sodium.** — L'amalgame presque solide obtenu en dissolvant 13 g de sodium dans 900 g de mercure est ajouté petit à petit à une solution de 5,6 g de cétone dans 70 cm³ d'eau et 40 cm³ d'alcool ; au fur et à mesure de l'addition d'amalgame, on ajoute aussi de l'acide acétique (40 g) de façon à rester constamment en milieu acide ; l'opération a duré deux heures. Après neutralisation de l'acide et entraînement à la vapeur, élimination de la cétone inaltérée par battage avec du bisulfite de sodium, le produit, considéré comme α -méthylcyclohexanol pur, a été abandonné à froid pendant plusieurs jours avec de l'isocyanate de phényle. Après élimination du solvant, puis de la cétone restante sous 15 mm, il subsiste 2 g de résidu qui conduisent à 0,5 g de cristaux F. 98°-100° à côté d'un produit huileux qui lentement a cristallisé et dont il a été péniblement extrait 0,045 g F. 95°-98° et 0,045 g F. 50°-63° (Rt total : 5-6 0/0). Si l'on ne tient pas compte de cette dernière portion, dont le point de fusion trop bas révèle la présence de produits d'imprégnation, l' α -méthylcyclohexanol engendré contient environ 5 0/0 d'isomère *cis* d'après le diagramme de fusion.

b) **Réduction par le zinc et l'acide acétique.** — 11,2 g de cétone ont été réduits par 35 g de poudre de zinc et 80 g d'acide en présence de 35 g d'eau ajoutés progressivement pour dissolution de l'acétate de zinc ; l'opération a duré trois jours. Le produit à odeur franche de cétone ainsi obtenu a été débarrassé de cette dernière par conversion en semicarbazone. Il est alors resté un produit d'odeur fruitée (0,5 g), l'acétate d' α -méthylcyclohexyle, dont la saponification a laissé 0,15 g d'un liquide jaunâtre ayant nettement l'odeur de l' α -méthylcyclohexanol (Rt 1 0/0) qui a été transformé en phényluréthane ; ce dernier a fondu à 59°-65°, puis, après étalement sur porcelaine poreuse et cristallisation dans l'éther de pétrole, à 70°-80° ce qui correspond approximativement à 75 0/0 d'isomère *cis*.

c) **Réduction par le zinc et l'acide chlorhydrique.** — 11,2 g de cétone ont été réduits par 35 g de poudre de zinc et 115 cm³ d'acide chlorhydrique commercial ; pour maintenir un état homogène la cétone a été initialement dissoute dans 7 cm³ d'eau et 13 cm³ d'alcool, puis 90 cm³ d'alcool ont été progressivement introduits au fur et à mesure de l'addition de l'acide chlorhydrique. L'opération a duré trois jours. Le produit à odeur nette de cétone, a été privé de celle-ci, d'abord par le bisulfite de sodium, puis par le chlorhydrate de semicarbazide. Il est ainsi resté 0,75 g d'un produit ayant l'odeur de l' α -méthylcyclohexanol (Rt 7 0/0) qui a fourni un phényluréthane un peu gluant qu'il a fallu abandonner pendant plusieurs jours sur plaque poreuse. Finalement on a obtenu un phényluréthane F. 70°-80° ce qui correspond à environ 75 0/0 d'isomère *cis*.

IV. — **Réduction par le nickel de Raney.** — Cette réduction a été effectuée en utilisant un catalyseur provenant d'un alliage Al-Ni commercial (Rhône-Poulenc) qui a été attaqué par la méthode classique en le faisant travailler en présence ou en l'absence d'une petite quantité de soude (13). Avec ou sans soude les phényluréthanes ont fondu à 69°-76°. C'est cependant en présence de soude que nous avons préparé une quantité assez importante d' α -méthylcyclohexanol (d 20/4 : 0,9309) dans le but d'en extraire l'alcool *cis* à l'état pur. Mais alors que de 80 g d' α -méthylcyclohexanol obtenu par le platine en milieu acétochlorhydrique nous avons isolé un phthalate acide brut F. 101°-102° et très aisément 21 g de phthalate acide pur, 73 g de l'alcool obtenu par la méthode de Raney ont donné 65 g de

phthalate acide brut F. 82°-87° dont on n'a pu extraire de phthalate acide pur, mais seulement les fractions 96-114, 90-93 et 90-94.

Cependant, on peut atteindre l'isomère *cis* pur en mettant à profit la différence de vitesse de réaction de l'isocyanate de phényle sur les deux alcools. L'alcool brut a été traité successivement par 15,15 et 70 0/0 de la quantité nécessaire de réactif et l'on a ainsi isolé des phényluréthanes fondant respectivement à 76-84, 69-75, 92-94. De la première on a pu extraire une fraction F. 92°-96° qui s'est révélée riche en l'isomère *trans*; la troisième, à l'épreuve de mélange avec le phényluréthane *cis*, n'a pas éprouvé d'abaissement du point de fusion. D'ailleurs le fractionnement de cette portion F. 92°-94° a conduit à trois fractions pratiquement identiques fondant respectivement à 89-91, 90-92 et 92-93.

V. — Réduction par l'isopropylate d'aluminium. — Notre premier contact avec cette méthode au reste fort simple, nous ayant fait éprouver quelques déboires, nous indiquerons ici les petites précautions grâce auxquelles nous avons pu l'utiliser avec pleine satisfaction; ces précautions peuvent se rendre ainsi: il faut éliminer toute trace d'eau. De l'aluminium en rognures, nettoyé par un double lavage à l'éther, est abandonné pendant plusieurs jours dans le vide sulfurique pendant que l'alcool isopropylique est fractionné et abandonné sur carbonate de potassium. Dans le ballon desséché d'un appareil monté suivant les indications de Lund (14) on introduit alors 2,7 g d'aluminium et 50 cm³ d'alcool isopropylique, puis une petite quantité de chlorure mercurique; on chauffe à douce ébullition; bientôt de fines bulles d'hydrogène se manifestent, mais souvent, en supprimant le chauffage la réaction s'arrête plus ou moins rapidement. Si, après plusieurs tentatives de réchauffage, la réaction ne se poursuit pas en retirant la source de chaleur, l'opération suivante donne généralement satisfaction; elle consiste à laisser refroidir jusqu'à ce qu'on n'observe plus d'ébullition et, dans le liquide bien calme, à introduire d'un seul coup et au même endroit, 0,5 g environ de chlorure mercurique. Dans le liquide chaud se crée ainsi localement une forte concentration en chlorure mercurique et la réaction reprend jusqu'à acquérir l'allure accélérée qui doit la caractériser à un certain moment. Lorsque la réaction s'est calmée, on chauffe à disparition de l'aluminium ce qui se produit au bout de 6 heures environ. On dilue alors avec 50 cm³ d'alcool isopropylique et ajoute 13 g d' α -méthylcyclohexanone bien sèche; dès qu'on chauffe, on note le dégagement d'acétone; on poursuit le chauffage jusqu'à ce que le liquide qui distille maintienne en teinte neutre (jaune sale) une solution aqueuse de chlorhydrate d'hydroxylamine additionnée de bleu de bromophénol (tant qu'il reste de l'acétone dans le produit de distillation, le liquide devient jaune franc par addition de quelques gouttes de ce réactif). Au bout de 6 heures de chauffage environ, la réaction est terminée. Après destruction du dérivé aluminique par l'acide sulfurique dilué en refroidissant, le fractionnement de l' α -méthylcyclohexanol a donné une portion passant à 155-166, surtout à 164-166 (2,5 g) et une autre portion distillant de 166 à 170, presque uniquement à 166-167 (11 g), ainsi qu'un très faible résidu. La première portion a fourni deux dépôts de phényluréthanes pesant 2,75 et 0,95 g et fondant respectivement à 100-103 (mélange avec le dérivé *trans* 102-105) et 70-79. Puis 2 des 11 g de la deuxième portion ont fourni 2,8 g de phényluréthane fondant à 100-104 (mélange avec le dérivé *trans* F. 103°-105°). Du résidu on a obtenu une petite quantité de phényluréthane F. 96°-103°. De ces données on calcule une teneur en isomère *cis* comprise entre 6 et 14 0/0 pour l' α -méthylcyclohexanol ainsi obtenu,

(1) P. ANZIANI et R. CORNUBERT, C. B., 1943, 817, 233. — (2) Plusieurs d'entre eux ont également préparé l' α -méthylcyclohexanol à partir de l'o-crésol (voir aussi HUCKEL et HAGENGUTH, Ber., 1931, 64, 2892); nous négligerons ces travaux n'ayant en vue que le problème de l'orientation spatiale lors de la réduction des cyclanones. — (3) SKITA, L. A., 1923, 481, 1. — (4) Par des mesures de viscosité, Chem. Soc., 1926, p. 2052. — (5) VON AUWERS, S. Ber. der Ges. zur Beförderung d. gesamten Naturwissenschaften zu Marburg, 62, n° 4, p. 113 (Z. Bl., 1927, II, 1562). — (6) GODCHOT et BEDOS, Bull. Soc. Chim., 1925 (4), 87, 1465. — (7) SKITA et FAUST, Ber., 1931, 64, 2878. — (8) VAVON et M^{lle} PERLIN, Bull., 1929 (4), 46, 589; VAVON, M^{lle} PERLIN et HOREAU, Bull. Soc. Chim., 1932 (4), 61, 644. — (9) SKITA et FAUST (7) utilisent aussi le 3,5-dinitrobenzoate. — (10) VAVON, Bull. Soc. Chim., 1927 (4), 41, 1270. — (11) Sur la variation de la constitution stérique d'un cyclanone en fonction de l'activité d'un catalyseur voir aussi R. CORNUBERT, M. ANONÉ et M. DE DEMO, Bull. Soc. Chim., 1939 (5), 6, 125. — (12) Bull. Soc. Chim., 1940 (5), 7, 312. — (13) DELÉPINE et HOREAU, Bull. Soc. Chim., 1937 (5), 4, 32. — (14) LUND, Ber., 1937, 70, 1520.

(Faculté des Sciences de Nancy.
Laboratoire de Chimie organique.)

N° 56. — Contribution à l'étude de la stéréochimie cyclanique (15^e mémoire)
Étude stéréochimique des α,α' -diméthylcyclohexanones et de leurs
dérivés; par MM. R. CORNUBERT, P. ANZIANI, R. ANDRÉ,
M. DE DEMO, R. JOLY et P. ROBINET (4.9.44.)

Dans ce mémoire les auteurs établissent que l' α,α' -diméthylcyclohexanone est un mélange des formes *cis* et *trans* en équilibre, et que l'on ne peut par suite pas parler de l'isolement de la forme *cis* ou de la forme *trans* comme d'autres chimistes l'ont fait précédemment. L'étude stéréochimique des dérivés de ces cétones se poursuit.

Ainsi qu'il a été indiqué dans le septième mémoire de cette série (1), la présente étude sur les α,α' -diméthylcyclohexanones a été engagée en 1927 dans le but de posséder les formes *cis* et *trans* de cette cétone et de tenter de les distinguer ensuite par condensation avec le benzaldéhyde sous l'influence de l'acide chlorhydrique. Les premiers travaux effectués n'ayant pas éclairci la question, ces recherches furent poursuivies au ralenti avec l'espoir que des résultats meilleurs seraient acquis en examinant les substances solides que sont les α,α' -diarylcyclanones. Avec ces dernières en effet des isomères géométriques avaient pu être isolés et il put être établi qu'il y avait possibilité, sous l'influence de la chaleur ou de réactifs énergiques, de passer de l'isomère *cis* à l'isomère *trans* et inversement, en atteignant des équilibres.

C'est sur cette base que l'étude des α,α' -diméthylcyclohexanones fut reprise d'une façon aussi approfondie que possible, et c'est le début de ces travaux que nous allons résumer ici.

L' α,α' -diméthyl- (ou 1.3-diméthyl)-cyclohexanone(-2) a été préparée de manières variées par différents auteurs depuis 1895 (*):

a) A partir de l'acide α,α' -diméthylpimélique (2) par Kipping qui en décrit une oxime, F. 118°-119° et une semicarbazone, F. 196°, puis par Zelinsky qui obtint deux oximes, F. 118° et F. 63°-67°, ainsi que deux semicarbazones, F. 183°-184° et F. 197°-198°;

b) A partir de l' α -méthylcyclohexanone par condensation avec l'oxalate d'éthyle, méthylation et élimination du groupe carboxéthyle par Kötze et Blendermann (3) qui ont retrouvé l'oxime F. 119°;

c) A partir du vic-*m*-xylénol par Skita sous l'influence du platine colloïdal avec oxydation chromique de l' α,α' -diméthylcyclohexanol ainsi formé (4); il obtint une oxime, F. 86°. La cétone ainsi isolée ayant conduit au même alcool de phényluréthane, F. 158°, tant en milieu alcalin (par le sodium et l'éther humide) qu'en milieu acide (par le platine colloïdal au sein de l'acide acétique chlorhydrique), cet auteur en a conclu qu'il se trouvait en présence de l'isomère *trans*, opinion qui lui parut d'autant plus justifiée que l'oxime, F. 86°, conduisait elle-même à une seule amine tant en milieu alcalin (sodium et alcool absolu) qu'en milieu acide (platine colloïdal dans l'acide acétique chlorhydrique). (On verra plus loin que nous sommes arrivés à un double résultat inverse.)

d) A partir du dérivé oxyméthylénique de l' α -méthylcyclohexanone par hydrogénation catalytique au palladium (5) par Kötze et Schaeffer qui ont isolé une semicarbazone, F. 196°, puis par v. Auwers et Krollpfeifer (6) qui ont abouti à une semicarbazone, F. 196°-197°, enfin par Ruzicka et Waldmann (7) qui ont obtenu une semicarbazone, F. 198°-199°, et deux phénylsemicarbazones, F. 155°, et F. 160°-161°, la deuxième pouvant être convertie en la première par chauffage avec de l'aniline;

e) A partir de l' α -méthylcyclohexanone par Ruzicka, Kohlhaas et Wind (8) par le procédé à l'oxalate d'éthyle, mais suivant une technique expérimentale différente de celle de Kötze et Blendermann. De cette cétone ces auteurs ont obtenu une semicarbazone, F. 176°. Ayant alors transformé cette cétone en alcool secondaire, puis ce dernier en 1.3-diméthylcyclohexène-1, ils ont oxydé ce carbure en glycol par le permanganate de potassium pour, finalement, convertir ce diol en cétone. Ayant obtenu une semicarbazone, F. 196°, ces auteurs ont conclu qu'ils avaient eu en main l'une puis l'autre des α,α' -diméthylcyclohexanones stéréoisomères.

De plus, Ruzicka et Waldmann (7) ont isolé une α,α' -diméthylcyclohexanone de semicarbazone, F. 197°-199°, par oxydation permanganique de l'acide abiétique.

Notre étude a porté d'abord sur l' α,α' -diméthylcyclohexanone préparée par la méthode (b) de Kötze et Blendermann et a été ensuite étendue à des échantillons obtenus par les autres procédés (c) (d) (e); à l'exception de celui de Kipping-Zelinsky qui fait intervenir l'acide diméthylpimélique (méthode a), tous les produits correspondants ont donc été examinés par nous. Le tableau suivant résume les résultats obtenus:

(*) Sur les premiers travaux voir L. A. WALLACH, 1913, 387, 200, qui a préparé l' α,α' -diméthylcyclohexanone par la méthode de Kötze et Blendermann.

Méthode	Oximes F:	Semi- carbazonés F:	Alcool de phényluréthane F:		Combinaisons tétrahydropyroniques
			mil. alcalin	mil. acide	
b (9)	79 et 118	190 et 197	132	158	206 et 216 (corr.) (10)
c (13) (**)	79 et 118	190 et 193			206 et 216 (11)
d	79 et 118				206 et 216 (12)
e	79 et 118	197-198 et 199-200	132	158	206 et 216

(**) Mais Skita (4), accorde à sa cétone une propriété que nous n'avons jamais pu retrouver; il déclare que l' α,α' -diméthylcyclohexanone est combinable au bisulfite de sodium et qu'il a pu régénérer la cétone aux dépens de la combinaison bisulfite. Or, la cétone que nous avons préparée à partir du vic-*m*-xylénol par la méthode de Skita, nous a donné une substance incombable au bisulfite de sodium; de plus, nous avons recherché une pareille cétone avec le plus grand soin dans les produits de méthylation de l' α -méthylcyclohexanone préparée par la méthode de Kotz et n'avons pu en trouver la moindre trace. Nous en avons profité pour essayer de dépister une deuxième α -méthylcyclohexanone et n'avons pu la déceler davantage.

Il faut noter que chacune des oximes se forme essentiellement mais pas uniquement soit par l'une soit par l'autre des techniques indiquées dans la partie expérimentale. L'oxime, F. 79°, s'isole d'abord avec le point de fusion 64°-65° comme l'a indiqué Zelinsky; mais nous n'avons jamais pu atteindre 86° comme l'a écrit Skita qui n'a d'ailleurs pas précisé la nature du milieu qu'il a employé. Ce corps est en effet très soluble dans maints solvants. Il ne fait cependant aucun double que les oximes, F. 79° et F. 86°, ne soient le même corps car on en obtient la même amine (11) (12). De plus les deux oximes, F. 79° et F. 118°, conduisent par hydrolyse à des cétones qui engendrent toutes deux ces oximes, F. 79° et F. 118°, ainsi que les mêmes semicarbazones et les mêmes combinaisons tétrahydropyroniques (10).

Quant à la cétone issue du diméthylcyclohexène considérée par Ruzicka, Kohlhass et Wind comme étant une α,α' -diméthylcyclohexanone, elle nous a fait isoler une semicarbazone, F. 196°-197°, et une oxime, F. 98°, différentes de celles de l' α,α' -diméthylcyclohexanone; de plus elle n'a pas donné de combinaison tétrahydropyronique; *a priori* c'est un produit de transposition cyclique.

Ainsi tous les échantillons d' α,α' -diméthylcyclohexanone ont engendré deux oximes. Or chacune de ces oximes relève d'une α,α' -diméthylcyclohexanone déterminée comme il découle des résultats suivants d'hydrogénation (*).

En milieu	Oxime F: 118°		Oxime F: 79°	
	Alcalin	Acide acétique + ClH	Alcalin	Acide acétique + ClH
Carbonate	114-115	114-115	93	96
Dérivé benzoylé.....	160	160	196	128
Dérivé acétylé	133	133	199	117-118

Skita (4) hydrogénant son oxime, F. 86°, soit en milieu alcalin, soit par le platine colloïdal en milieu acide, n'a jamais obtenu qu'une amine de dérivé acétylé, F. 198°, et de dérivé benzoylé, F. 197°.

Ces amines ont été retrouvées par hydrogénation catalytique de la vic-*m*-xylidine. Skita (4) opérant avec le platine colloïdal dans l'acide acétique (100 cm³) chlorhydrique (20 cm³ d'acide concentré) sur 12 g de base aromatique, a isolé pour 95 0/0 l'amine de dérivé benzoylé, F. 195°, et pour 5 0/0 un dérivé benzoylé, F. 121°. Avec le noir de platine, en prenant 6 g de xylidine et 50 cm³ d'acide acétique cristallisable, mais en faisant varier la quantité d'acide chlorhydrique (5, 10, 15 cm³ d'acide concentré), des opérations successives nous ont fait isoler des mélanges binaires d'amines de carbonates, F. 115° et 96°, 115° et 93°, ou uniquement l'amine de carbonate, F. 115°. Mais spécialement dans le cas de l'emploi de 5 cm³ d'acide chlorhydrique concentré nous avons isolé un liquide incarbonatable répondant à la composition de l' α,α' -diméthylcyclohexylamine.

Autrement dit, toutes les α,α' -diméthylcyclohexanones isolées représentent des mélanges *a priori* en équilibre, des isomères *cis* (d'oxime F. 79°) et *trans* (d'oxime F. 118°). En adoptant notre théorie, que nous aurions précisément voulu vérifier, d'après laquelle l'isomère *cis* doit réagir avec le benzaldéhyde sous l'influence de l'acide chlorhydrique et non l'isomère *trans* pour donner des combinaisons tétrahydropyroniques, et en considérant le fait que nous obtenons ces combinaisons avec un rendement de 100 0/0 aussi bien avec la cétone régénérée de l'oxime,

(*) Conformément au raisonnement déjà développé, voir références (11) et (1).

F. 79°, qu'avec celle issue de l'oxime F. 118°, il faut conclure que la consommation de l'isomère *cis* ferait rétrograder l'équilibre et que la cétone *trans* se convertirait en cétone *cis* pour rétablir cet équilibre jusqu'à disparition totale de l'une et de l'autre cétones.

Une vérification de cette notion d'équilibre se retrouve dans l'isolement de deux semicarbazones à partir d'un échantillon déterminé de cétone, et pouvait se trouver dans la transformation des cétones en alcools; on pouvait espérer que les deux cétones se réduiraient simultanément, bien qu'avec des vitesses différentes entraînant une perturbation de l'équilibre des deux cétones. L'étude a été engagée sur la cétone obtenue de l' α -méthylcyclohexanone par la méthode à l'oxalate d'éthyle suivant la technique opératoire de Ruzicka, Kohlhass et Wind (8). Nos résultats se résument dans le tableau suivant dans lequel les nombres indiquent le point de fusion du phényluréthane de l'alcool préparé :

Réduction par le sodium et		Réduction par le platine en milieu	
éther humide (*)	F. 132	acide	acide acétique
alcool absolu		neutre	méthylcyclohexane
alcool butylique			cyclohexane
			dioxan
			oxyde de butyle
			alcool butylique
dans le cas de l'éther humide nous avons aussi isolé une petite quantité de phényluréthane F: 103°-105°.		alcalin	alcool butylique en présence de butylate de sodium.
			F: 158

(*) Avec ce réactif Skita (4) déclare avoir obtenu l'alcool de phényluréthane F. 158°; en répétant son expérience avec l'alcool provenant de la cétone préparée à partir du vic-m-xylénol par sa méthode, nous avons isolé l'alcool de phényluréthane, F. 132°.

Sauf dans un cas, il semble donc que nous n'ayons obtenu qu'un seul alcool au cours d'une opération déterminée sans que nous puissions actuellement dire quelle configuration revient à ces deux alcools de phényluréthanes, F. 132° et F. 158°; relèvent-ils respectivement de l'une et de l'autre cétones isomères ou appartiennent-ils tous deux à la famille de la cétone *cis*? Nous ne pouvons par suite préciser si nous avons ainsi saisi l'équilibre des cétones.

Au point de vue du phénomène d'orientation stérique il résulte de ce tableau que le platine en tous milieux conduit toujours au même alcool; en particulier dans l'alcool butylique, en présence ou en l'absence de butylate de sodium, il engendre l'alcool de phényluréthane, F. 158°, tandis que le sodium et l'alcool butylique, de même que les autres systèmes réducteurs créant des milieux alcalins, ne donnent que l'alcool de phényluréthane F. 132° ou presque uniquement cet alcool mais sans l'alcool de phényluréthane, F. 158°.

Beaucoup plus facilement que dans le cas de l' α -méthylcyclohexanone (20), on obtiendrait donc ici des cyclanols stériquement purs ou au moins extraordinairement riches en certaines formes de ces corps, le troisième α,α' -diméthylcyclohexanol étant très difficile à atteindre.

Par similitude avec ce qui a été fait à propos de l' α -méthylcyclohexanone, nous avons également réduit l' α,α' -diméthylcyclohexanone par le nickel de Raney et par l'isopropylate d'aluminium. Dans les deux cas l'opération, très aisée, a conduit à l'alcool de phényluréthane, F. 158°. Il faut remarquer que l'isopropylate n'a pas fourni l'alcool engendré par les systèmes réducteurs alcalins alors qu'il l'avait produit pour 90 0/0 environ dans le cas de l' α -méthylcyclohexanone.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. — PRÉPARATION DES DIVERS ÉCHANTILLONS DE CÉTONE.

A. — Cétone obtenue par la méthode de Kötze et Blendermann.

L'un de nous a déjà eu l'occasion d'utiliser cette méthode et de décrire le mode opératoire employé (9). De nouvelles tentatives d'amélioration du rendement ont été réalisées, mais en vain. De plus nous avons profité de la nécessité dans laquelle nous nous trouvions de préparer une quantité importante de matière : a) pour tenter d'isoler l' α,α' -diméthylcyclohexanone qui, d'après Skita (4), fournit une combinaison bisulfite alors que l'un de nous a reconnu que l' α,α' -diméthylcyclohexanone ne réagit pas avec ce sel (14); b) pour essayer de déceler une deuxième α -méthylcyclohexanone.

A cet effet un traitement fractionné au bisulfite de sodium a été réalisé en opérant

de la manière suivante. A 50 g d' α,α' -diméthylcyclohexanone brute on ajoute 100 g de solution saturée de bisulfite de sodium; après avoir agité pendant quelques minutes par demi-heure en répétant ce traitement trois fois, on sépare le précipité formé que nous appelons « première combinaison bisulfite ». La cétone n'ayant pas réagi est traitée de la même manière par 50 g de solution saturée de bisulfite de sodium; après 8 heures d'agitation mécanique, on sépare une « deuxième combinaison bisulfite ». Un nouveau traitement identique ne donne plus de précipité, même après plusieurs jours d'agitation. Nous avons ainsi isolé 230 g de « première » et 74 g de « deuxième combinaison bisulfite ».

De ces combinaisons bisulfite nous avons régénéré les cétones avec les plus grandes précautions de façon à éviter toute transposition. Chaque combinaison bisulfite fut traitée par l'acide acétique à 25 0/0 à froid à raison de 300 g d'acide à 25 0/0 pour 125 g de combinaison bisulfite; le solide a disparu ainsi en 4 ou 5 heures. La cétone libérée a été entraînée à la vapeur dans le vide à 30° puis séparée à l'éther; après dessiccation la majeure partie du solvant a été éliminée très lentement sans élever la température au delà de 40°. L'éther restant a été éliminé spontanément à l'air libre et les dernières traces ont été chassées par un barbotage d'air sec.

Pour déceler les corps que nous recherchions, nous avons fait agir la semicarbazide sur ces cétones, ceci par portions successives, de façon à réaliser un fractionnement; la semicarbazone d'une α,α' -diméthylcyclohexanone ne pouvant se former que plus difficilement que celle de la cétone monométhylée, nous ne pouvions la trouver que dans les dernières portions engendrées.

Avec la cétone provenant de la « première combinaison bisulfite », nous avons traité successivement par 30, 20, 10, 10 0/0 de la quantité théorique de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium dans l'alcool méthylique, puis sept fois par 5 0/0 soit en tout par 105 0/0 de la quantité théorique. Toutes les semicarbazones ainsi isolées ont fondu à 192° même à l'épreuve de mélange avec la semicarbazone d' α -méthylcyclohexanone. La cétone issue de la deuxième combinaison bisulfite a été fractionnée de la même manière mais n'a fourni que cette même semicarbazone, F. 192°.

Nous n'avons donc décelé ni une deuxième α -méthylcyclohexanone ni une α,α' -diméthylcyclohexanone susceptible de se combiner au bisulfite de sodium, contrairement au résultat de Skita.

De la cétone incombinaison au bisulfite de sodium nous avons isolé l' α,α' -diméthylcyclohexanone pure par le procédé déjà indiqué (9), c'est-à-dire par conversion en l'oxime F. 118° de cette cétone et hydrolyse sulfurique de cette oxime.

B. — Cétone obtenue par la méthode de Skita.*

Skita (4) a préparé l' α,α' -diméthylcyclohexanone en partant de la vic-*m*-xylidine (de dérivé acétylé F. 178°-179°) en passant par l'intermédiaire du vic-*m*-xylénol et de l' α,α' -diméthylcyclohexanol. Nous avons répété ces diverses opérations (*).

Le vic-*m*-xylénol F. 47° a été obtenu avec un rendement de 85 0/0. Ce point de fusion est conforme à celui qui est indiqué par Hodgkinson et Limpach (15) tandis que Skita déclare que ce corps fond à 111°-112° en donnant comme référence Bamberger (16) qui indique un point de fusion de 44°-46° à l'état brut en accord avec d'autres auteurs (17).

L'hydrogénation de ce vic-*m*-xylénol (15 g) en 1.3-diméthylcyclohexanol-2 a été réalisée au moyen d'un noir de platine (4 g) par dissolution dans l'acide acétique cristallisable (80 cm³) en présence d'acide chlorhydrique concentré (5 cm³). L'hydrogénation a été terminée en 2 heures et a fourni un mélange de 1.3-diméthylcyclohexane et de l'alcool cherché à côté de xylénol inaltéré. L'alcool engendré s'est révélé identique à celui de Skita car il a donné le même phényluréthane F. 158°; cependant il a cristallisé et a fondu à 40°,5 (à cause de sa grande solubilité dans les solvants ordinaires nous l'avons purifié par congélation fractionnée) tandis que Skita le décrit comme un liquide de point d'ébullition 172°.

L'oxydation de cet alcool en α,α' -diméthylcyclohexanone a été tout d'abord réalisée suivant la technique de Skita qui comporte *in fine* un battage avec une solution de bisulfite de sodium; d'après Skita on obtient ainsi une combinaison bisulfite qu'on détruit ensuite par le carbonate de sodium; or nous n'avons pas isolé de combinaison bisulfite. Nous avons alors modifié de différentes manières le mode opératoire de Skita mais n'avons obtenu qu'une α,α' -diméthylcyclohexanone incombinaison au bisulfite de sodium (**).

(*) Nous tenons à remercier très vivement la Société des Produits chimiques de Thann et de Mulhouse qui a bien voulu nous fournir très aimablement cette xylidine en 1932.

(**) Pour tous détails consulter la thèse de M. de Demo, Nancy, 1934.

C. — Cétone obtenue par la méthode de Kötze et Schäffer.

Cette méthode (5), (6), (7) consiste à hydrogéner l'oxyméthylène- α -méthylcyclohexanone par le palladium colloïdal en présence de gomme arabique. 40 g de ce dérivé (E_{m} : 102), obtenus de 100 g d' α -méthylcyclohexanone ont fourni 13 g de cétone.

D. — Cétone obtenue par la méthode de Ruzicka, Kohlhaas et Wind.

Le principe de cette méthode est celui du procédé de Kötze et Blendermann qui fait partir de l' α -méthylcyclohexanone; la différence réside dans le fait qu'on se donne ici la peine d'isoler les dérivés intermédiaires. Ruzicka et ses collaborateurs n'ayant pas fourni toutes les précisions nécessaires, nous avons dû nous livrer à un travail systématique que nous résumerons de la façon suivante:

a) *Condensation de l' α -méthylcyclohexanone et de l'oxalate d'éthyle sous l'influence de l'éthylate de sodium.* — Ces essais ont fait ressortir: 1° l'inutilité d'un temps de condensation supérieur à 16 heures; 2° l'intérêt de n'employer que 20 g de sodium par 100 g de cétone (th. 20,55); 3° l'importance essentielle d'utiliser un alcool rigoureusement anhydre. Notre mode opératoire optimum est dès lors le suivant:

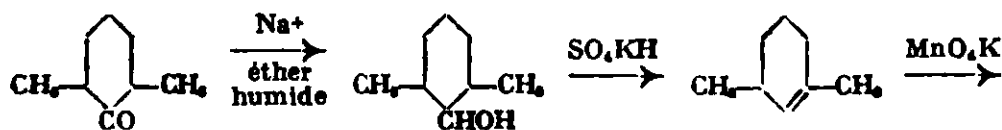
A une solution refroidie entre -10 et -15 de 20 g de sodium dans 325 cm³ d'alcool absolu, on ajoute goutte à goutte en agitant énergiquement, un mélange de 150 g d'oxalate d'éthyle et de 100 g d' α -méthylcyclohexanone fraîchement distillés et refroidis à -10 . On abandonne pendant 2 heures dans la glace, puis pendant une nuit à la température du laboratoire. Le produit de condensation est alors versé sur de la glace pilée; on acidule ensuite par 80 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. On laisse décantier, lave à l'eau (ne pas sécher) élimine les produits qui n'ont pas réagi ainsi que l'alcool, ceci par chauffage à 100° sous un bon vide. Le produit est alors porté à 180° à la pression atmosphérique au bain d'huile jusqu'à cessation complète de dégagement d'oxyde de carbone. On distille sous vide; l' α -méthylcyclohexanone- α -carboxylate d'éthyle passe à $112-116^\circ$ sous 12 mm (105 g), rendement 64 0/0; Ruzicka annonce 70 0/0 pour un produit distillant à $114-116^\circ$ sous la même pression.

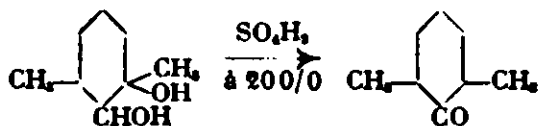
b) *Méthylation de l' α -méthylcyclohexanone- α -carboxylate d'éthyle.* — A un mélange de 155 g du précédent ester et de 100 g de bromure de méthyle refroidi à -10° , on ajoute goutte à goutte une solution de 19 g de sodium dans 165 cm³ d'alcool méthylique; à la fin de l'opération tout est pris en masse. On abandonne pendant une nuit, d'abord à 0° puis à la température du laboratoire, élimine ensuite l'alcool dans le vide, reprend par l'eau et épuise à l'éther. La solution étherée est alors battue dix fois avec 20 cm³ de potasse aqueuse à 10 0/0, puis cinq fois avec 30 cm³ d'eau. Après avoir séché et chassé l'éther, le produit est distillé au bain d'huile; 137 à 141 g de matière passent à $106-108^\circ$ sous 10 mm, soit un rendement de 82 0/0 (Ruzicka annonce 114 g passant de 112 à 118° sous 12 mm, soit un rendement de 68 0/0).

c) *Élimination du groupe carboxéthyle.* — En appliquant le mode opératoire de Ruzicka et de ses collaborateurs, nous n'avons obtenu que 17-19 g d' α,α' -diméthylcyclohexanone au lieu des 25 annoncés par ces auteurs. Une étude systématique nous a montré que d'autres conditions opératoires étaient préférables et que des précautions inusitées étaient nécessaires du fait de la grande volatilité de la cétone cherchée. Finalement nous avons adopté la technique suivante: A une solution de 42,5 g de potasse dans 100 cm³ d'alcool méthylique on ajoute 50 g de l'ester précédent et l'on maintient à 30° pendant 24 heures. On reprend alors par l'eau et entraîne à la vapeur. La fraction entraînée est épuisée à l'éther et la solution étherée est séchée sur sulfate de sodium. L'éther est ensuite éliminé très lentement en utilisant une colonne de Vigreux et le résidu est fractionné à la pression atmosphérique (et non dans le vide). On isole ainsi 28-29 g de cétone, soit un rendement de 88-91 0/0 (au lieu de 79 0/0 annoncé par Ruzicka). E_{b} : 58° .

E. — Cétone obtenue à partir du diméthyl-1.3-cyclohexène- Δ_1 .

Ruzicka, Kohlhaas et Wind indiquent que l' α,α' -diméthylcyclohexanone peut également être obtenue par les réactions suivantes:





Pour les raisons indiquées dans l'introduction, nous avons répété ces diverses opérations. La réduction par le sodium et l'éther humide s'est produite sans difficulté, conduisant à un alcool cristallisé de phényluréthane F. 132°. Par contre, par chauffage avec le bisulfate de potassium, la déshydratation de cet alcool a été assez pénible; le rendement en carbure a été quelconque et une partie de l'alcool a toujours échappé à la déshydratation. En répétant l'opération sur l'alcool inaltéré, une partie de l'alcool a de nouveau été retrouvée intacte. Ce fractionnement de l'alcool par des déshydratations successives ne nous a fait isoler que le phényluréthane F. 132° après chaque déshydratation.

L'oxydation permanganique à 0° a toujours laissé sans altération une partie importante de matière première.

Le glycol ainsi formé (environ 3 g) a été chauffé pendant 6 heures avec de l'acide sulfurique à 20 0/0 après une nuit de contact. Un entraînement à la vapeur a fourni un produit qui a été repris à l'éther; le solvant a été chassé, laissant une substance d'odeur forte rappelant et celle de l' α -méthyl- et celle de l' α,α' -diméthylcyclohexanones. L'étude de ce produit a donné les résultats suivants:

Semicarbazone. — 0,6 g de ce produit A traité en présence de soude par la méthode et au moyen des réactifs utilisés pour isoler la semicarbazone d' α,α' -diméthylcyclohexanone, ont fourni, comme l'ont indiqué Ruzicka, Kohlhaas et Wind, une semicarbazone fondant à 196°-197°; ce point de fusion a été pris à côté de celui de la semicarbazone d' α,α' -diméthylcyclohexanone F. 199°-200° et à côté de celui du mélange des deux semicarbazones qui a alors fondu à 185°. De même, avec la deuxième semicarbazone d' α,α' -diméthylcyclohexanone F. 197°-198, on a trouvé pour le mélange avec la semicarbazone F. 196°-197°, un point de fusion de 175°-176°.

Oxime. — 0,3 g de ce produit A ont été convertis en oxime en présence de soude par la méthode utilisée pour préparer l'oxime F. 118° de l' α,α' -diméthylcyclohexanone. Les grandes aiguilles formées ont été purifiées par sublimation; elles ont alors fondu à 97°-98°, leur mélange avec l'oxime F. 118° de l' α,α' -diméthylcyclohexanone suintant à 80° pour fondre à 85°.

Dans un deuxième essai 0,3 g de ce produit A ont été convertis en oxime par la même méthode; le produit a été soumis à un entraînement à la vapeur. L'alcool méthylique formant milieu de réaction a passé le premier, puis un liquide laiteux a distillé qui ne s'est pas concrété dans le réfrigérant mais seulement dans le récipient de réception et ceci seulement après 30 minutes d'abandon. On a alors isolé une oxime ayant l'odeur de celle d' α,α' -diméthylcyclohexanone qui a été purifiée dans l'alcool méthylique dilué d'eau. On a abouti à une oxime fondant à 98° dont le mélange avec l'oxime F. 118° d' α,α' -diméthylcyclohexanone a suinté à 76° pour fondre à 85°-90°.

Nous nous sommes assurés que l'on peut sans difficulté caractériser l' α,α' -diméthylcyclohexanone sur une petite quantité de matière. A cet effet 0,3 g de cette cétone ont été convertis en oxime F. 118° par le mode opératoire qui sera indiqué plus loin. Le produit de réaction a alors été entraîné à la vapeur; l'alcool méthylique a passé en tête, suivi de l'oxime, qui a cristallisé dans le réfrigérant (à l'opposé de celle F. 98°). Par une cristallisation dans l'alcool ou par sublimation nous avons isolé l'oxime F. 118°. Nous sommes persuadés que cette caractérisation pourrait parfaitement être réalisée sur une bien plus petite quantité de matière.

Combinaison tétrahydropyronique. — 0,2 g de produit A ont été mélangés à 0,35 g de benzaldéhyde et le mélange a été saturé d'acide chlorhydrique à — 15°; le produit est devenu rouge foncé comme lors de la génération d'une combinaison benzylidénique, et après 20 heures de contact, aucune prise en masse ne s'est produite. L'entraînement à la vapeur qui fait partie du traitement habituel pour ce genre d'opérations, a fait passer d'abord le benzaldéhyde puis une huile n'ayant pas exactement l'odeur de la cétone initiale; dans le résidu d'entraînement il n'a pas été possible de déceler la moindre trace de combinaison tétrahydropyronique.

Ici encore nous nous sommes assurés que cette réaction permettait la caractérisation de l' α,α' -diméthylcyclohexanone sur une petite quantité de matière. En partant de 0,1 g de cétone nous avons constaté une prise en masse et la formation de 0,3 g de combinaison tétrahydropyronique que l'alcool a divisée en une petite quantité de l'isomère F. 216° (c) et en un mélange fondant de 170° à 195° que nous n'avons pas spécialement séparé en ses constituants (voir plus loin). Cette méthode, elle aussi, doit pouvoir servir à déceler l' α,α' -diméthylcyclohexanone sur une prise d'essai encore inférieure à celle que nous avons utilisée.

II. — DÉRIVÉS DE L' α,α' -DIMÉTHYLCYCLOHEXANONE (*).

A. — Essais de préparation d'une combinaison bisulfique

Aucun des échantillons de cétone n'a fourni de combinaison bisulfique; en particulier celui obtenu par la méthode de Skita agité mécaniquement pendant 8 heures avec une solution concentrée de bisulfite de sodium, n'a pas donné la moindre trace d'un produit de cette nature.

B. — Oximes.

On connaît deux oximes, l'une fondant à 118°, l'autre à 64°-65° d'après Zelinsky(2) et à 86° d'après Skita (4). Nous avons cherché à posséder l'une et l'autre avec le rendement maximum.

Des essais préliminaires ont montré qu'on obtient l'oxime F. 118° en présence de soude libre et l'autre oxime en opérant en présence d'autres fixateurs de l'acide chlorhydrique du chlorhydrate d'hydroxylamine (voir plus loin); puis des essais systématiques que résume le tableau suivant ont nettement mis en lumière l'influence de la soude (cétone: 1/100 mol.-g).

Essai N°	NH ₂ OH, ClH	HONa	HONa en excès	F de l'oxime brute
1	2 mol. 10 ⁻³	3 mol. 10 ⁻³	1 mol. 10 ⁻³	114-116
2	2	2,1	0,1	110-115
3	1,5	1,5	0	105-111
4	2	2	0	106-112
5	2	1,9	— 0,1	70-76
6	1,5	1	— 0,5	55-60
7	2	1,2	— 0,8	60-64
8	2	1	— 1,0	82-95
9	1,5	0		72-80

Nous avons alors vérifié que la soude ne transpose pas l'oxime F. 79° en l'oxime F. 118° même à chaud. De cette oxime de bas point de fusion nous avons pu obtenir une petite quantité fondant à 81°; mais nous nous sommes assurés de l'identité de notre oxime F. 79° et de l'oxime F. 86° de Skita en préparant des dérivés. Comme l'oxime de Skita, elle nous a fourni une amine engendrant un dérivé benzoylé F. 195°-196° et un dérivé acétylé F. 198°-199°. Il y a donc identité des deux oximes.

Pour avoir l'oxime F. 118° nous utilisons le mode opératoire suivant qui correspond aux conditions de l'essai 1. On chauffe à l'ébullition pendant 1 heure 1/4 1 g de cétone, 0,8 g de soude bien pulvérisée, 0,8 g de chlorhydrate d'hydroxylamine également bien pulvérisé et 5 cm³ d'alcool méthylique. On précipite par 65 cm³ d'eau et abandonne à cristallisation et floculation pendant une nuit. L'oxime brute filtrée est reprise par 5 cm³ d'alcool éthylique; on isole l'oxime pure avec un rendement de 50 0/0. L'eau d'essorage est entraînée à la vapeur; l'oxime dissoute est ainsi concentrée dans une petite quantité d'eau; le produit entraîné est abandonné à cristallisation, ce qui donne une petite quantité d'oxime de bas point de fusion.

Pour avoir au contraire l'oxime F. 79° nous opérons actuellement comme suit. On fait bouillir au reflux pendant 1 h. 1/4, 5 cm³ d'alcool méthylique contenant 1 g de cétone en présence de 0,84 g de chlorhydrate d'hydroxylamine pulvérisé et de 1,07 g d'acétate de sodium anhydre (**). On précipite par l'eau et abandonne à cristallisation. Avec un rendement de 65 0/0 on recueille une oxime fondant en général entre 65° et 70° et qui ne prend que très lentement l'état cristallin. La purification de cette oxime de bas point de fusion est une opération difficile à

(*) Sauf indication contraire ces expériences ont été réalisées sur les échantillons obtenus soit par la méthode de Kötze et Blendermann, soit par la méthode de Ruzicka, Kohihaas et Wind.

(**) Pour fixer l'acide chlorhydrique on peut employer aussi le marbre ou le carbonate de sodium; cependant l'une des expériences effectuées avec le marbre a conduit à l'oxime, F. 118°. Il vaut mieux prendre l'acétate de sodium car l'oxime brute est généralement plus facile à purifier. Quant au sel de Crismer il donne pour 65 0/0 une oxime fondant à 70-85 dont on peut extraire une certaine quantité d'oxime, F. 118°.

cause de la grande solubilité de ce corps dans les solvants ordinaires. A l'heure actuelle la méthode qui nous a donné les meilleurs résultats est la suivante : on dissout 20 g d'oxime pure dans 100 cm³ d'alcool éthylique froid ; il reste un insoluble pesant environ 3 g constitué par l'oxime F. 118° presque pure ; après deux ou trois purifications de cette nature le point de fusion remonte à 73°-74° et l'oxime est dissoute dans du pétrole distillant entre 140° et 160° ; par dissolution complète à chaud et refroidissement lent on atteint le point de fusion 79 après trois traitements identiques. C'est en répétant ce traitement que nous avons pu isoler une petite quantité d'oxime fondant à 80°-81°, mais cette ultime purification est particulièrement dispendieuse et nous nous sommes contentés du produit fondant à 79° pour les opérations qui vont être décrites dans ce travail.

L'hydrolyse de l'oxime F. 118° a été effectuée sans difficultés au moyen d'acide sulfurique à 10 0/0 (*) ; elle commence dès 60° et est nettement terminée après 30 minutes d'agitation énergique. Dans les mêmes conditions celle de l'oxime F. 79° s'est révélée encore plus facile ; l'oxime disparaît vers 30°. Ces deux cétones ont donné les mêmes combinaisons tétrahydropyroniques et la même semicarbazone F. 199°-200°, résultats comparables à ceux fournis par les α,α' -dibenzylcyclohexanones et cyclopentanones (18). Le retour des cétones aux oximes a donné les résultats suivants : par la méthode à l'acétate de sodium la cétone provenant de l'oxime F. 118° a fourni 50 0/0 de chaque oxime F. 118° et F. 79°, l'autre cétone a donné 85 0/0 d'oxime F. 79° et 15 0/0 d'oxime F. 118°. Par la méthode à la soude, la cétone provenant de l'oxime F. 118° a conduit à cette oxime F. 118° à côté d'une petite quantité non totalement purifiable d'oxime F. 79°, l'autre cétone a engendré 80 0/0 d'oxime F. 118° à côté de 20 0/0 d'oxime F. 79°. De plus la distillation de chacune de ces oximes n'a respectivement fourni que ces oximes F. 118° et F. 79° même après recristallisation. Chacune des deux cétones régénérées peut donc redonner les deux oximes.

C. — Semicarbazones.

Zelinsky (2) ayant séparé les deux oximes, en a régénéré les cétones et a converti celles-ci en semicarbazones. A l'oxime F. 118°-119° il fait correspondre une semicarbazone F. 183°-184° en aiguilles prismatiques, à l'oxime F. 63°-67° il rattache une semicarbazone F. 197°-198° en petites paillettes cristallines.

Avec des échantillons d' α,α' -diméthylcyclohexanone préparés par les procédés de Kötze et Blendermann (K. B.), de Skita (S.), de Ruzicka, Kohlhaas et Wind (R. K. W.) nous avons également préparé des semicarbazones. Avec le premier (K. B.), à l'oxime F. 118° a correspondu une semicarbazone A F. 197°, en face de l'oxime F. 65° s'est inscrite une semicarbazone B, F. 190°, c'est-à-dire que l'ordre des points de fusion s'est inversé par rapport aux résultats de Zelinsky alors que nous avons employé son mode opératoire. Avec le second (S.), deux essais identiques ont été réalisés sur le même échantillon de cétone (2 g, 50 cm³ d'eau, 1,8 g de chlorhydrate de semicarbazide, 2,3 g de carbonate de sodium, 10 gouttes d'alcool méthylique, abandon de 48 heures à froid en agitant fréquemment) ; dans le premier essai nous avons obtenu une semicarbazone F. 190° identique à la précédente semicarbazone B (F. 190° à l'épreuve de mélange, et F. 183°-184° par mélange avec la précédente semicarbazone A) ; dans le deuxième essai une semicarbazone F. 193° a été engendrée qui s'est révélée identique à la précédente semicarbazone A (épreuve de mélange F. 196°-197°) et différente de la précédente semicarbazone B (épreuve de mélange F. 183°). Un même échantillon de cétone peut donc fournir soit l'une, soit l'autre des semicarbazones et ceci en utilisant la même technique opératoire.

Une étude systématique s'imposait qui a été réalisée avec le troisième échantillon (R. K. W.) ; cette étude, comme celle de l'oxime, a été conçue en fonction de la quantité de soude employée. Les tableaux suivants résument les résultats obtenus (pour toutes les semicarbazones, les points de fusion ont été pris en examinant simultanément : a) la fraction concernée ; b) l'une puis l'autre des semicarbazones types ; c) le mélange de la fraction concernée avec l'une puis avec l'autre des semicarbazones types).

1^{re} série. — Abandon de 6 jours de 1/100 de mol.-g de cétone (1,26 g dans 10 cm³ d'alcool) avec 2/100 de mol.-g de chlorhydrate de semicarbazide (2,23 g dans 20 cm³ d'eau) en présence de quantités croissantes de soude, le tout dans la même quantité, 100 cm³, d'alcool à 50 0/0. On travaille donc finalement à la concentration M/10 en cétone ; production très lente de la semicarbazone.

(*) L'essai est à refaire en hydrolysant par l'acide oxalique.

Essai N°	HONa N/1 dans l'eau	Alcool à 95°	Eau	Alcool à 50 0/0	Ht en semi-carbazone	Semi-carbazone formée
	cm³	cm³	cm³	cm³		
1	0	10	0	60	0	
2	10 (1/100 m g)	30	10	20	21 0/0	prismes
3	19	30	0	20	3	prismes+ (?) paillettes
4	20 (2/100 m g)	20	0	20	traces	
5	21	30	0	20	traces	
6	30 (3/100 m g)	40	0	0	12	prismes

2° série. — Abandon de 4 jours de 1/100 mol.-g de cétone (1,26 g dans 5 cm³ d'alcool) et de 2/100 mol.-g de chlorhydrate de semicarbazide (2,23 g dans 10 cm³ d'eau) en présence de quantités croissantes de soude. On travaille donc à la concentration M/1,5 en cétone; dépôt très rapide de la semicarbazone.

Essai N°	HONa g	1/100 mol. g	Rendement en semi-carbazone	Nature et importance approximative des semicarbazones isolées par fractionnement
				prismes paillettes
			0/0	0/0
1	0		3	100 0
2	0,2	0,5	32	100 0
3	0,35	0,9	37	100 0
4	0,4	1,0	50	100 traces
5	0,45	1,1	56	67 33
6	0,6	1,5	60	20 80
7	0,76	1,9	78	1 99
8	0,84	2,1	78	20 80
9	1,2	8,0	18	100 0

Après fractionnement, les portions prismatiques d'une part, les portions en paillettes d'autre part ont été jointes; après purification elles ont respectivement fondu: celles en prismes à 199°-200°, celles en paillettes à 197°-198°, leur mélange fondant à 181°-185°, les trois points de fusion étant déterminés simultanément.

Il semble donc que la génération de semicarbazone soit sous la dépendance de la concentration moléculaire, de la nature du milieu et de la quantité de soude employée.

Quoi qu'il en soit, et comme pour les oximes, on peut obtenir soit l'une soit l'autre des semicarbazones suivant les conditions expérimentales en utilisant un même échantillon de cétone, ce qui correspond encore à la notion d'équilibre.

D. — Combinaisons tétrahydropyroniques.

Sous l'influence de l'acide chlorhydrique l'α,α'-diméthylcyclohexanone se combine à l'aldéhyde benzofique avec un rendement de 100 0/0 en donnant une combinaison tétrahydropyronique précédemment décrite comme fondant à 197°-198° (c) (19) mais que nous obtenons maintenant avec le point de fusion 206° (c). La répétition de cette opération a donné, avec le même rendement, une combinaison tétrahydropyronique F. 175° (c). Eb_m: 271° (c). .

Analyse. — C₂₂H₂₀O, Calc. H 7,50 C 82 50 trouvé H 7,66 C 82,95

En faisant de nouveau l'opération aussi bien avec une cétone distillée à la pression atmosphérique qu'avec une cétone redistillée dans le vide, nous avons isolé ce corps F. 175° (c) à côté d'une petite quantité d'une substance d'un aspect totalement différent F. 216° (c) en paillettes argentées très miroitantes constituant encore une combinaison tétrahydropyronique.

Analyse. — Trouvé H 7,51 C 82,11 (10).

Pour séparer ces trois corps, tous très peu solubles dans l'alcool, le mieux est cependant de dissoudre complètement dans ce milieu (5 g dans 350 cm³) et de laisser le solvant s'évaporer lentement à l'air; la mesure approximative des solubilités dans l'alcool ordinaire bouillant, a donné les résultats suivants (pour 1 g de chaque combinaison tétrahydropyronique) F. 175°: 42 cm³, F. 206°: 192 cm³, F. 216°: 84 cm³. Effectivement, quand on traite les mélanges des corps F. 175° et 216°, ce dernier se dépose assez rapidement le premier.

N'ayant obtenu qu'une fois le corps F. 206° (c) et n'isolant le corps F. 216° (c)

qu'en très petites quantités, nous avons cherché des modes opératoires conduisant à l'une ou à l'autre de ces trois substances. L'expérience a conduit aux résultats suivants.

A l'exception de la toute première expérience (19), la condensation d'une molécule de cétone et de deux molécules de benzaldéhyde a donné les corps F. 175° et F. 216° (c), ce dernier en quantité d'autant plus grande qu'on refroidit davantage; trois opérations effectuées aux températures de -18° et -15° ont fourni ce corps F. 216° (c) avec les rendements de 25, 15 et 10 0/0; une opération conduite à -18° a accusé un rendement de 3,3 0/0 pour cette substance. Cependant nous ne pouvons pas fournir un mode opératoire donnant en toute sécurité l'isomère F. 216° (c); dans de nombreux essais nous avons isolé l'isomère F. 206° (c) quelquefois sans trace du corps F. 175° (c). Nous ne pouvons confirmer ici les indications précédemment fournies par deux d'entre nous (11).

Il faut ajouter que l'addition d'eau ne change rien à la réaction qui conserve son caractère quantitatif et son instabilité quant à l'orientation stérique; l'eau retarde simplement le moment de la prise en masse. Contrairement à ce que nous avons indiqué précédemment, l'emploi d'un grand excès d'aldéhyde benzoïque n'oriente pas nécessairement la réaction (11).

La séparation de ces trois corps par l'alcool du fait de leurs solubilités très différentes, semblait indiquer l'existence de trois corps différenciés; leur étude deva t montrer que l'un d'eux, le corps F. 175° (c) ne constitue pas un individu chimique. La détermination de la courbe de fusion des mélanges des corps F. 206° (c) et 216° (c) établit que le mélange de 40 0/0 de l'isomère F. 216° (c) et de 60 0/0 de l'isomère F. 206° (c) présente les caractères de fusion du corps F. 175° (c). De plus les mélanges en toutes proportions du corps F. 175° (c) et du mélange précédent à 40-60 0/0 présentent également lesdits caractères. D'ailleurs la solubilité de ce mélange 40-60 0/0 dans l'alcool bouillant a été trouvée de 43 cm³ pour 1 g de produit; cette solution a de plus abandonné des cristaux de mêmes caractères.

L'hydrolyse de ces combinaisons tétrahydropyroniques est enfin en accord avec ce qui précède.

Hydrolyse du corps, F. 206 (c). — Cette hydrolyse est très pénible; en chauffant au-dessous de 160° avec de l'acide chlorhydrique commercial dilué d'un égal volume d'eau, on retrouve la matière première et ce n'est qu'à $160-180^{\circ}$ qu'on observe un début de décomposition. Aussi avons-nous opéré de la façon suivante: 5 g de cette combinaison tétrahydropyronique ont été chauffés à $190^{\circ}-210^{\circ}$ avec 15 cm³ d'acide chlorhydrique commercial, donc en tube scellé pendant 9 heures. Le produit trouvé dans le tube a été entraîné à la vapeur, ce qui a donné d'abord 0,05 g d'un mélange de cétone et d'aldéhyde benzoïque, puis un liquide à odeur de bergamotte. Le mélange de cétone et de benzaldéhyde, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, a permis d'isoler une petite quantité de cristaux fondant à $206^{\circ}-207^{\circ}$ (c) et à $204^{\circ}-206^{\circ}$ (c) par mélange avec la matière première. Le produit non entraînable à la vapeur était formé par 3,7 g de résine. L'hydrolyse de ce corps F. 206° (c) est donc très pénible.

Hydrolyse du corps, F. 216 (c). — 2 g de ce produit ont été chauffés en tube scellé avec 8 cm³ d'acide chlorhydrique commercial et 7 cm³ d'eau à $125^{\circ}-140^{\circ}$ pendant 9 heures; on dilue par l'eau et neutralise au carbonate de sodium. On entraîne à la vapeur, ce qui laisse un produit non volatil de teinte brune pesant 0,8 g; ce dernier, par reprise à l'alcool, fournit un corps blanc qui n'est autre que la matière première. La partie entraînée est constituée par un mélange d' α,α' -diméthylcyclohexanone et de benzaldéhyde; ce dernier étant éliminé au bisulfite de sodium, la cétone (1 g) a été caractérisée par addition de 1,6 g de benzaldéhyde et condensation par l'acide chlorhydrique; on a ainsi obtenu la combinaison tétrahydropyronique F. 206° (c).

Hydrolyse du corps, F. 175 (c). — 5 g de ce produit ont été chauffés en tube scellé à $125^{\circ}-140^{\circ}$ pendant 9 heures avec 8 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et 7 cm³ d'eau; après ce chauffage on a observé la formation d'une couche liquide brune au-dessus de la solution aqueuse. On dilue d'eau et entraîne à la vapeur après neutralisation; la partie entraînée, d'après l'odeur, est formée d' α,α' -diméthylcyclohexanone et de benzaldéhyde. Après élimination de celui-ci au bisulfite de sodium, on a récupéré 1 g de liquide à odeur de cétone qu'on a condensé à -15° avec 2 g de benzaldéhyde sous l'influence de l'acide chlorhydrique. On a ainsi isolé 0,4 g du corps F. 175° (c) et 0,25 g du corps F. 216° (c). La partie non entraînée était constituée par un liquide huileux brun qui a cristallisé peu à peu et pesait 2,2 g à l'état brut. Par épuisement à l'alcool bouillant on a trouvé, après épreuve de mélange, que ce corps (1,7 g) était constitué par l'isomère F. 206° (c). Dans un deuxième essai réalisé à $120^{\circ}-130^{\circ}$, 5 g ont laissé 3 g de produit brut non entraîné dont il a été extrait 2,4 g de combinaison tétrahydropyronique F. 206° (c).

Cette deuxième expérience, qui a laissé environ 50 0/0 de matière première dont l'isomère F. 206° (c) a été extrait, s'explique bien si l'on se rappelle que le corps F. 175° (c) doit, d'après la courbe de fusion, être constitué pour environ

40 0/0 par le corps F. 216° (c) et pour environ 60 0/0 par le corps F. 206°, et que le corps F. 206° (c) ne s'hydrolyse pas à la température de 125°-140° à l'opposé de l'isomère F. 216° (c).

Ceci permet une facile préparation de l'isomère F. 206° (c) car le corps, F. 175°, est celui que l'on obtient le plus facilement; nous n'avons donc encore isolé que deux combinaisons tétrahydropyroniques stéréoisomères.

Les cétones obtenues à partir de l'oxyméthylène- α -méthylcyclohexanone ou par le procédé de Skita, ont donné les mêmes produits.

E. — Amines : conversion des oximes en amines.

Les deux oximes F. 118° et F. 79° ont été hydrogénées tant en milieu alcalin qu'en milieu acide; elles ont fourni des amines se présentant sous la forme de liquides très facilement carbonatables.

Réduction de l'oxime F. 118°.

En milieu alcalin. — Elle a été conduite à la manière habituelle, mais le traitement exige de grandes précautions opératoires à cause de l'extrême volatilité de l'amine; la moindre négligence aboutit à des pertes. Après action du sodium sur l'alcool absolu réalisée dans un ballon relié à un réfrigérant descendant conduisant à un récipient de condensation pour l'alcool entraîné, la solution obtenue est versée dans un excès d'eau et épuisée à l'éther. La solution étherée est battue avec une solution d'acide sulfurique à 10 0/0 et l'amine est remise en liberté par la soude à 10 0/0 (au cours de cette neutralisation, il est de toute nécessité de refroidir). On épuise de nouveau à l'éther, sèche, et élimine une partie de l'éther si besoin est, en utilisant une colonne à fractionner aussi haute que possible et en conduisant la distillation d'une manière très lente. Dans la solution étherée restante on fait passer un lent courant d'anhydride carbonique sec qui précipite un carbonate qu'on essore. Avec ce mode opératoire 5 g d'oxime donnent 4,5 g de carbonate d'amine qui, par sublimation, fond à 114°-115°. Ce corps présente une odeur très forte. Quant à l'amine elle-même, c'est un liquide d'odeur non moins forte se carbonatant très rapidement à l'atmosphère.

De cette amine nous avons préparé le dérivé benzoylé et le dérivé acétylé.
Dérivé benzoylé. — A 1 g de carbonate ont été ajoutés 8 g de pyridine et 2 g de chlorure de benzoyle. Après une nuit de contact, la majeure partie de la pyridine a été éliminée dans le vide; le résidu, traité par l'eau, a conduit à un dérivé benzoylé F. 160° après purification dans l'alcool à 75 0/0.

Analyse. — $C_{15}H_{15}ON$ Trouvé H 9,15 C 77,37 Th. 9,09 et 77,91.

Dérivé acétylé. — 1 g de carbonate et 1,2 g d'anhydride acétique ont été abandonnés pendant une nuit; on obtient ainsi un corps F. 133° après purification dans l'alcool à 75 0/0.

Analyse. — $C_{10}H_{13}ON$ Trouvé H 11,23 C 70,68 Th. 11,23 et 71,0.

En milieu acide, 6 g d'oxime sont dissous dans 600 cm³ d'acide acétique cristallisable additionnés de 6 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et hydrogénés en présence de noir de platine (ce sont les conditions utilisées par Skita pour hydrogéner son oxime F. 86° (4)). L'acide chlorhydrique est en effet d'une nécessité absolue; sans lui, même sous 30 kg, l'hydrogénation est très difficile et reste incomplète. D'ailleurs même en sa présence, l'hydrogénation est encore difficile. 6 g d'oxime ont donné 5 g de carbonate F. 114°-115° même à l'épreuve de mélange avec le précédent; il a conduit à un dérivé benzoylé F. 160° et à un dérivé acétylé F. 133° identiques aux précédents après épreuve de mélange.

Réduction de l'oxime F. 79°.

En milieu alcalin. — Cette opération a été réalisée par Skita (4) qui déclare avoir obtenu un liquide conduisant à un dérivé benzoylé F. 195° et à un dérivé acétylé F. 197°. Nous avons répété cette réduction en utilisant le mode opératoire précédent. A partir de 5 g d'oxime il y a formation de 4 g de carbonate F. 93° après purification par sublimation (avec une oxime impure F. 75° par exemple on trouve un mélange du précédent carbonate F. 114°-115° et de ce carbonate F. 93° qu'on sépare par sublimation fractionnée, le carbonate F. 93° étant le plus facilement sublimable). Ceci indique que l'oxime F. 79° est pratiquement pure si l'on adopte le point de fusion 86° de Skita comme étant celui de l'oxime rigoureusement pure.

Les dérivés benzoylé et acétylé ont été préparés et purifiés de la même façon que précédemment. Ils ont fondu respectivement à 195° et 199°, constantes qui correspondent à celles fournies par Skita.

En milieu acide. — Cette réduction a été conduite dans les conditions utilisées pour l'oxime isomère. L'oxime F. 79° donne une amine liquide engendrant un carbonate F. 96° après sublimation. Ce carbonate est différent du carbonate F. 115° car leur mélange fond à 89°. Ce carbonate F. 96° a engendré, par les mêmes techniques opératoires, un dérivé benzoylé F. 128° et un dérivé acétylé F. 118°.

Analyse du dérivé benzoylé. — $C_{11}H_{11}ON$ tr. H 9,1 C 78,2 Th. 9,1 et 77,9.

Analyse du dérivé acétylé. — $C_{10}H_{11}ON$ tr. H 11,4 C 71,3 Th. 11,2 et 71,0.

L'établissement des diagrammes de fusion des carbonates, des dérivés benzoylés et acétylés correspondant aux deux amines issues de l'oxime F. 79°, a montré que ces trois amines, comme il fallait s'y attendre, sont des individus chimiques différents (*).

Essais d'obtention d' α,α' -diméthylcyclohexylamines à partir de la vic-m-xylidine.

Skita a également hydrogéné la vic-m-xylidine en milieu acide; pour 12 g de xylidine, il a employé 100 cm³ d'acide acétique cristallisable et 20 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. Nous avons tout d'abord répété plusieurs fois son mode opératoire en employant des noirs de platine; les produits suivants ont été obtenus (sur 6 g de xylidine):

Carbonate F.	115°	96°	93°	Liquide incarbonatable
Essai N°	g	g	g	
1	2,8	1,6	—	—
2	4,4	—	—	—
3	2,4	—	1,9	—
4	2,8	—	1,6	—
5	3,8	—	—	0,5
6	8,7	—	—	0,7

Les trois amines peuvent donc se former par hydrogénation de la vic-m-xylidine, mais celle de carbonate F. 115° (de dérivé benzoylé F. 160°) a dominé tandis que Skita a surtout trouvé, et ceci pour 95 0/0, celle de carbonate F. 93° (de dérivé benzoylé F. 195°) à côté d'une petite quantité d'une amine donnant un dérivé benzoylé F. 121° qui est très probablement celle de carbonate F. 96° (de dérivé benzoylé F. 128°).

Le liquide incarbonatable, par action du chlorure de benzoyle, n'a engendré que quelques milligrammes d'un dérivé benzoylé F. 123° dont le mélange avec le dérivé benzoylé F. 128° a fondu à 126°. Ce liquide, soumis à l'action prolongée de l'anhydride carbonique, n'a pas fourni de carbonate.

Or une expérience faite par hasard sur 5 g d'une oxime F. 73°, contenant 83 0/0 d'oxime F. 79° et 17 0/0 d'oxime F. 119° d'après le diagramme de fusion de ces corps, conduisit à 3,2 g d'un liquide dont 90 0/0 seulement se carbonatèrent. Le carbonate fondit à 115° et le liquide ainsi séparé ne put être carbonaté; par le chlorure de benzoyle ce liquide ne donna lui aussi que quelques milligrammes d'un dérivé benzoylé F. 121° dont le mélange avec le dérivé benzoylé F. 128° a fondu à 125°, et dont le mélange avec le dérivé benzoylé provenant du liquide incarbonatable issu de la vic-m-xylidine, a fondu à 122°. Nous avons naturellement essayé de retrouver ce liquide, mais toutes les oximes utilisées fondant entre 68° et 75°, n'ont donné qu'une amine totalement carbonatable conduisant pour 2-3 0/0 au carbonate F. 96° et pour 98-97 0/0 au carbonate F. 115°. Il restait à modifier les conditions expérimentales de façon à essayer d'obtenir ce liquide non-carbonatable en quantité plus grande. En portant à 10 cm³ au lieu de 6 la quantité d'acide chlorhydrique pour 6 g d'oxime, nous avons obtenu aussi bien avec une oxime F. 79° qu'avec une oxime F. 73°, un mélange d'amines correspondant à 3-4 0/0 de carbonate F. 96° et 97-96 0/0 de carbonate F. 115°.

Nous avons alors tenté de retrouver ce liquide incarbonatable à partir de la vic-m-xylidine en modifiant les conditions expérimentales et avons atteint notre objectif en diminuant la quantité d'acide chlorhydrique de 10 à 5 cm³ par 6 g de

(*) Pour tous détails consulter la thèse de M. Joly, Nancy, 1938. Ajoutons que la réduction de l'oxime, F. 79°, par le noir de platine au sein du cyclohexane conduit au même résultat qu'en milieu acétochlorhydrique.

xylidine (*). On isole ainsi 4,8 g de liquide à partir de 6 g de cette amine. Ce liquide a une odeur d'amine très prononcée; il demeure inaltéré après passage même très prolongé, d'anhydride carbonique dans sa solution étherée anhydre. Craignant alors que l'hydrogénation de la xylidine n'ait été incomplète, nous avons hydrogéné de nouveau ce liquide en employant 6 g de liquide, 50 cm³ d'acide acétique cristallisable et 5 cm³ d'acide chlorhydrique. Il n'a plus été constaté de fixation d'hydrogène et le corps primitif a été retrouvé. Le résultat a été le même en prenant 10 cm³ d'acide chlorhydrique.

Ce liquide distille à 70°-71° sous 27 mm; son analyse a donné les nombres suivants :

C ₆ H ₁₁ N	Trouvé	N 11,7	11,5	H 13,2	13,2	13,2	C 75,3	75,4	75,3
	Th.	11,5		13,4			75,6		

Ce corps incarbonatable paraît donc répondre à la composition d'une diméthylcyclohexamine. Cette étude se poursuit.

F. — α.α'-diméthylcyclohexanols.

1° Réduction de l'α.α'-diméthylcyclohexanone en milieu alcalin :

a) *Par le sodium et l'éther humide.* — L'opération a été conduite suivant la technique indiquée par Ruzicka, Kohlhaas et Wind (8). L'alcool a distillé à 172°-173°. Abandonné à lui-même il a laissé déposer des cristaux (n° 1), puis de nouveaux cristaux après essorage des premiers (n° 2); par refroidissement, des cristaux (n° 3) ont encore surgi, et il est resté un liquide (n° 4) par filtration de ces cristaux n° 3. Sur chacune de ces quatre portions, le phényluréthane a été préparé sur 1 g dans l'éther de pétrole 30-50. Au bout de deux jours de contact les cristaux formés ont été séparés et se sont tous révélés identiques au phényluréthane F. 132° provenant de l'alcool engendré par le sodium et l'alcool absolu de point de fusion 52. Les quatre solutions séparées de ces cristaux ont été abandonnées à elles-mêmes pendant quinze jours; les opérations correspondant aux trois variétés de cristaux n'ont fourni que des aiguilles identiques à celles du phényluréthane F. 132°, mais l'opération correspondant au liquide n° 4 a alors engendré des aiguilles F. 132° et des houppes F. 102°-103° (différentes comme il fallait le penser du phényluréthane F. 106° de l'α-méthylcyclohexanol *trans*; le mélange fond à 92° (**));

b) *Par le sodium et l'alcool éthylique.* — La réduction par le sodium et l'alcool absolu a également conduit et à un solide et à un liquide. L'alcool solide, par purification dans l'éther de pétrole 65-95, a fondu à 52 et a engendré un phényluréthane F. 132°; il en a d'ailleurs été de même de la fraction liquide (20);

c) *Par le sodium et l'alcool butylique.* — Cette réduction, conduite soit à une température inférieure à 60°, soit à la température d'ébullition de l'alcool butylique n'a également fourni que le phényluréthane, F. 132°.

2° *Réduction de l'α.α'-diméthylcyclohexanone par le noir de platine dans divers milieux.* — 1,5 g d'un platine a été utilisé pour toutes les opérations réalisées, en employant 25 cm³ de solvant et 1/20 de mol.-g (6,3 g) de cétone, ce qui correspond à une fixation de 2250 cm³ d'hydrogène son, 80 cm³ d'eau. Ce platine avait permis de fixer 1 l d'hydrogène en 15 minutes en utilisant 35 g de pinène. Les vitesses relatives d'hydrogénation ont été les suivantes (temps en minutes pour fixer 500 cm³ d'hydrogène) :

Dioxan.....	18	Alcool butylique.....	15
Cyclohexane.....	13	Alcool butylique + butylate	
Acide acétique	18	de sodium (1,2 g Na).....	60

Tous les échantillons d'alcool ainsi obtenus, de même que celui préparé au sein de l'oxyde de butyle dans des conditions différentes, ont fourni un phényluréthane, F. 159°, identique à celui (**) engendré dans l'acide acétique chlorhydrique. A l'opposé de ce qui a été noté à propos de l'α-méthylcyclohexanone (20), le dioxan n'a donc pas fortement ralenti la réduction.

(*) On isole aussi un liquide incarbonatable en prenant 15 cm³ d'acide chlorhydrique mais l'hydrogénation est alors très pénible du fait de la diminution très rapide de l'activité du platine.

(**) Cette opération a tout d'abord été faite par M.P. Hartmann; l'alcool provenant de la réduction par le sodium et l'alcool éthylique a un point de fusion qui n'a pu être porté au delà de 52°; son mélange avec l'alcool, F. 40°5, de phényluréthane, F. 158°, fond à 29°.

(1) R. CORNUBERT, M. ANDRÉ, M. DE DEMO, R. JOLY et A. STRÉBEL, *Bull. Soc. Chim.*, 1939, (5), 6, 103. — (2) KIPPING, *Chem. Soc.*, 1895, 67, 349 et *Chem. News*, 1897, 76, 442; ZELINSKY, *Ber.*, 1895, 28, 781 et 1897, 30, 1541. — (3) KÖTZ et BLENDERMANN, *J. f. pr. Chemie*, 1913, 88, 257. — (4) SKITA, *Ber.*, 1923, 56, 2234; il parle aussi d'une oxime, F. 174°, (L. A., 1922, 487, 255) mais ce doit être une erreur bien que nous n'ayons pas trouvé de rectification (peut-être faut-il lire 74). — (5) KOTZ et SCHAEFFER, *Ber.*, 1912, 45, 1954. — (6) V. AUWERS et KROLLPPEIFFER, *Ber.*, 1915, 48, 1226. — (7) RUZICKA et WALDMANN, *Helv. chim. Acta*, 1933, 16, 842. — (8) RUZICKA, KOHLHAAS et WIND, *Helv. Chim. Acta*, 1931, 14, 1163. — (9) R. CORNUBERT, Chr. BORREL et H. LE BIHAN, *Bull. Soc. chim.*, 1931 (4), 49, 1387. — (10) R. CORNUBERT, C. R., 1928, 186, 585. — (11) R. CORNUBERT et P. ROBINET, *Bull. Soc. Chim.*, 1934 (5), 1, 1631. — (12) R. CORNUBERT et P. ROBINET, C. R., 1932, 184, 1081. — (13) R. CORNUBERT et M. DE DEMO, C. R., 1933, 197, 843. — (14) R. CORNUBERT, *Bull. Soc. chim.*, 1931 (4), 49, 1233. — (15) HODGKINSON et LIMPACH, *Chem. Soc.*, 1900, 77, 65. — (16) BAMBERGER, *Ber.*, 1903, 36, 2036. — (17) Voir *Ber.*, 1888, 21, 2829. — (18) R. CORNUBERT, M. ANDRÉ et M. DE DEMO, *Bull.*, 1939 (5), 6, 113; R. CORNUBERT, M. DE DEMO, R. JOLY et A. STRÉBEL, *Bull.*, 1939 (5), 6, 132. — (19) A. HALLER et R. CORNUBERT, C. R., 1925, 180, 1988; *Bull.*, 1926 (4), 89, 1634. — (20) P. ANZIANI et R. CORNUBERT, *Bull. Soc. chim.*, 1947 (5)?.

(Faculté des Sciences de Nancy.
Laboratoire de Chimie organique.)

N° 57. — Systèmes binaires et ternaires séparés en deux couches liquides.
III. L'accroissement de viscosité et l'opalescence dans la région critique;
par MM. P. MONDAIN-MONVAL et J. QUIQUEREZ (31.7.44).

Nous avons été amenés à étudier dans le domaine critique les variations de viscosité d'un certain nombre de systèmes ternaires à miscibilité limitée. Ces ternaires ont été choisis de manière à réaliser tous les cas possibles d'opalescence critique : intense, moyenne, faible et nulle de façon à bien mettre en évidence la liaison qui existe entre l'accroissement de la viscosité et l'apparition de l'opalescence.

- a) *Opalescence intense* : Eau-Aniline-Éthanol.
- b) *Opalescence moyenne* : Eau (Benzène ou Toluène)-Éthanol.
- c) *Opalescence nulle* : Eau (méthanol)-Éther.
éthanol
acétone
Eau-n-Pentane-Éthanol.
Eau-Éther de pétrole-Acide acétique.
Eau-Cyclohexane-Acétone.
Acétone-Éther de pétrole-Anhydride acétique.

a) *Opalescence critique intense.*

1° Système ternaire. Eau. Aniline. Éthanol. — Le diagramme de solubilité réciproque de ce système, à 25°, les compositions des solutions conjuguées, ainsi que les abaques des densités, des indices de réfraction et des tensions superficielles à la même température ont été donnés antérieurement par l'un de nous (1).

Ce ternaire présente le phénomène de l'opalescence critique avec une intensité particulièrement accusée. Celle-ci est observable non seulement au voisinage immédiat du point critique mais encore dans une large zone s'étendant le long de la courbe de trouble, de part et d'autre de ce point, dans la région homogène. Nous rappellerons ici, comme nous l'avons établi précédemment (2), que cette opalescence tient essentiellement à l'écart des indices de réfraction des trois constituants : Eau (1,333), Éthanol (1,363), Aniline (1,589).

Nous avons effectué un certain nombre de déterminations de viscosité dans la région homogène. Celles-ci accusent une très notable augmentation dès que le mélange étudié montre l'opalescence critique. Cette augmentation est d'autant plus prononcée que l'opalescence devient plus intense, à mesure que le mélange examiné s'approche progressivement du point critique où l'on remarque une véritable « pointe » de viscosité.

Afin de bien mettre en évidence cet accroissement de la viscosité dans la région critique, nous avons effectué des déterminations de cette propriété physique le long d'une droite AB, parallèle au côté : Eau-Aniline du diagramme triangulaire et traversant la partie de la zone homogène où s'observe l'opalescence critique. Les coordonnées du point A sont : Eau, 76 0/0; Alcool, 24 0/0; celles du point B : Alcool, 24 0/0; Aniline, 76 0/0.

Les variations de la viscosité, à 25°, sont données par le tableau I et la courbe AB ci-contre (fig. 1). Celle-ci accuse une distorsion notable au voisinage du point critique, révélant un accroissement considérable de viscosité. Une semblable distorsion en revanche, n'est pas observable sur l'isotherme de viscosité (CD) des mélanges

à teneur constante de 25 0/0 d'alcool, isotherme également menée dans la région homogène mais nettement plus éloignée du point critique et ne traversant pas la zone d'opalescence. Ce sont donc bien les mélanges opalescents qui accusent un accroissement anormal de viscosité, celui-ci étant d'autant plus prononcé que le mélange est plus voisin du point critique.

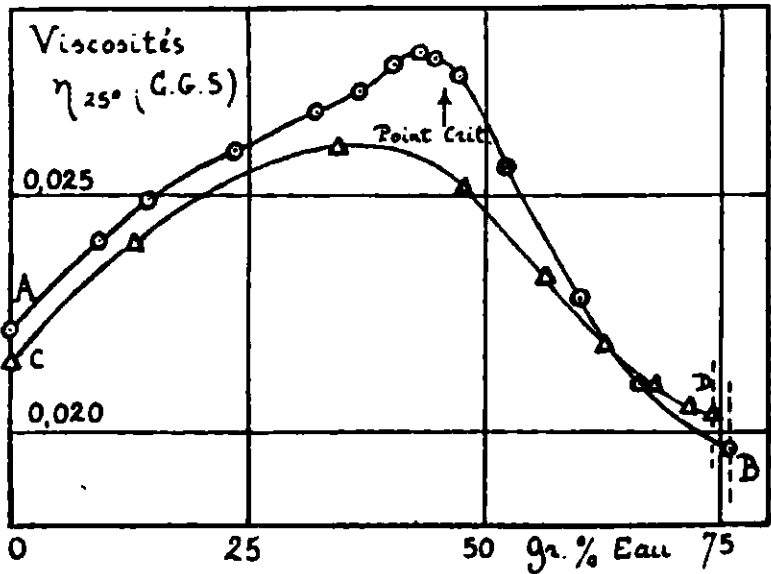


FIG. 1.

b) Opalescence critique moyenne.

Système ternaire : Eau-Benzène-Éthanol. — Ce ternaire présente lui aussi une opalescence bleuâtre assez nette mais très sensiblement moins intense et moins étendue que celle qui caractérise le système Eau-Aniline-Éthanol. Cette différence tient, comme nous l'avons déjà exposé, à l'écart nettement plus faible des indices de réfraction des constituants :

Eau (1,333)-Benzène (1,504)-Éthanol (1,363)

écart suffisant, cependant, pour que l'opalescence soit très visible.

Afin de percevoir l'influence de la zone critique sur la viscosité des mélanges, nous avons effectué des mesures de viscosité, à 25° , suivant une droite partant du mélange alcool 70 0/0 : eau 30 0/0, aboutissant au mélange alcool : 20 0/0, benzène 80 0/0 et traversant la zone critique. Les résultats obtenus sont condensés dans le tableau II. La courbe représentative (fig. 2) montre la distorsion attendue, voisine du point critique et se manifestant chez les mélanges opalescents, l'écart maximum correspondant très exactement au point critique.

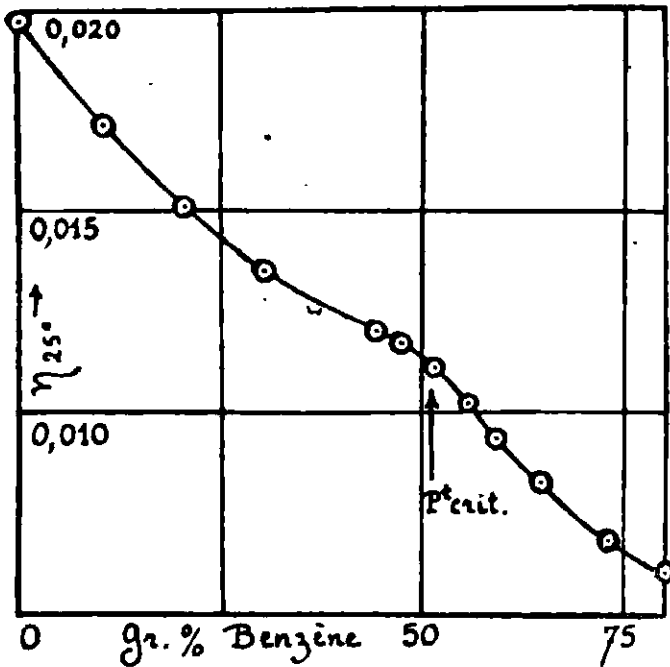


Fig. 2.

Le ternaire : Eau-Toluène-Éthanol, dont l'un de nous a poursuivi une étude très complète (courbe de demixtion et composition des solutions conjuguées à 25°, densités, indices de réfraction, tensions superficielles et viscosités (3) présente un cas tout à fait voisin du précédent et révèle, lui aussi, chez les solutions opalescentes une augmentation anormale de viscosité.

Signalons enfin que deux binaires :

aniline	(1,589)	cyclohexane	(1,428)
et nitrobenzène	(1,554)	hexane	(1,378)

qui possèdent, conformément à leurs écarts d'indices élevés, une forte opalescence critique, accusent également une sensible distorsion des viscosités tracées selon une isotherme traversant la zone d'opalescence, distorsion traduisant un accroissement anormal de la viscosité dans cette zone.

Les résultats que nous venons d'obtenir, tant chez les ternaires que chez les binaires mettent donc sans ambiguïté en évidence les faits suivants :

Chaque fois que l'on effectue des déterminations de viscosité dans la zone des mélanges homogènes, le long d'une isotherme traversant la région de l'opalescence critique, ces mesures révèlent un accroissement de cette propriété physique dès que les conditions de concentration sont telles que le mélange étudié se situe dans cette région.

Ces résultats confirment donc les déterminations semblables de Rothmund (4) et Friedländer (5) sur les systèmes binaires et ternaire :

eau, acide isobutyrique
eau, phénol
eau, benzène, acide acétique

qui accusent également une certaine augmentation de la viscosité dans la région critique. Cette relation entre l'accroissement de viscosité et l'apparition de l'opalescence, peut donc être considérée, en premier examen, comme tout à fait générale. Elle s'interprète aisément comme nous le verrons plus loin en assimilant le mélange opalescent à une émulsion colloïdale à haut degré de dispersion.

c) Opalescence critique nulle.

On pourrait, de prime abord, déduire des résultats précédents que les systèmes sans opalescence (systèmes qui, comme nous l'avons indiqué antérieurement, sont loin d'être exceptionnels) ne doivent révéler aucune anomalie de viscosité dans la région critique. Cette conclusion est trop hâtive. En réalité, comme nous allons le montrer sur de nombreux exemples, l'accroissement de viscosité ne se manifeste pas, en effet, chez la plupart des mélanges sans opalescence. Mais, cependant, certains d'entre eux accusent avec netteté cet accroissement de viscosité.

Autrement dit, la non-existence de l'opalescence critique n'entraîne pas obligatoirement l'absence de l'anomalie de viscosité.

Système ternaire : Eau-Éthanol-Éther éthylique. — Horiba (6) a déterminé à 25° les viscosités des mélanges homogènes du ternaire : Eau-Éther-Alcool éthylique.

L'examen de ses résultats nous montre que le savant japonais a effectué ses mesures jusqu'au voisinage immédiat de la courbe de trouble. Les isothermes de viscosité ne révèlent cependant aucun accroissement de cette propriété physique dans la région critique. Nous avons tenu à nous assurer par nous-mêmes de l'exactitude de ces déterminations en serrant l'étude de plus près dans la région critique. A cet effet, nous avons effectué une série de mesures de la viscosité le long d'une droite parallèle au côté Eau-Éther, lieu des mélanges homogènes présentant une teneur constante en alcool de 28,75 0/0. Le tableau III et la courbe AB (fig. 3) résument les résultats obtenus.

On voit que malgré la proximité du point critique (eau 40 0/0; alcool 28,4 0/0; éther 31,6 0/0) la courbe représentative ne révèle aucune distorsion perceptible dans cette région.

Nous avons d'autre part tracé, à 25°, un certain nombre de points de l'isotherme de trouble, plus spécialement aux environs du point critique, afin de compléter et de préciser des résultats antérieurs. Au cours de ces déterminations, ce ternaire a éveillé notre attention par un comportement particulier, le différenciant nettement des systèmes étudiés sur les trois points suivants :

a) A aucun moment, nous n'observons d'opalescence critique.

b) Le trouble qui se manifeste soit par variation de température, soit en changeant les concentrations par addition d'eau ou d'éther, ne se présente pas sous l'apparence d'une émulsion laiteuse, mais se révèle sous l'aspect d'une sorte de brouillard léger et assez peu visib'e.

c) Les deux phases se rassemblent très vite en gouttelettes assez grosses, puis la

écantation se poursuit rapidement et devient complète après deux minutes au maximum.

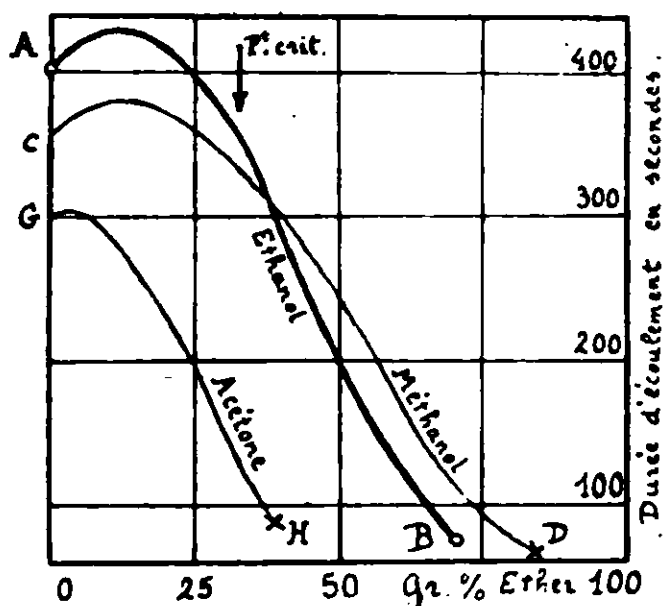


FIG. 3.

Nous avons déjà montré dans un précédent mémoire (2) que c'est dans la quasi-identité des indices de réfraction des deux couches qu'il faut chercher l'explication des phénomènes signalés en a) et b).

Nous observons par conséquent ici un premier exemple de ternaire sans opalescence critique et ne présentant pas d'anomalie de viscosité au voisinage du point critique. Ceci nous a incité à étendre nos recherches à d'autres systèmes qui avaient attiré notre attention par l'absence d'opalescence critique.

En particulier les ternaaires :

Eau, éther, méthanol.
Eau, éther, acétone.

auxquels correspondent respectivement les sections CD et GH à 25°, des nappes de viscosité (fig. 3) ne présentent aucune anomalie de viscosité dans la région critique. Or, ce sont précisément des systèmes non opalescents.

Il en est de même des systèmes :

Eau, éther, alcool *n*-propylique (25°)
Eau, *n*-pentane, éthanol (25°)
Eau, éther de pétrole, éthanol (25°)

Ces trois ternaaires sans opalescence (vu le faible écart des indices de réfraction des constituants) ne présentent pas non plus d'anomalie de viscosité au voisinage du point critique comme nous avons pu l'établir expérimentalement (3).

D'autre part, les deux ternaaires :

Eau	Cyclohexane	Acétone
1,333	1,4287	1,3617
Anhydride acétique	Éther de pétrole	Acétone
1,3923	1,3640	1,3617

quoique ne montrant pas d'opalescence, ainsi que nous l'avons signalé antérieurement, présentent une anomalie de viscosité très notable au voisinage du point critique comme il est aisé de s'en rendre compte en examinant les graphiques (fig. 4 et 5).

Nous avons en effet déterminé, à 20°, l'isotherme de trouble du ternaire eau-cyclohexane-acétone et les viscosités relatives des mélanges situés sur une droite E. F. coupant le diagramme triangulaire au voisinage immédiat du point critique.

Les coordonnées des points E et F sont les suivantes :

E = Acétone + 25,4 eau.
F = Acétone + 34,0 cyclohexane.

La figure 4 révèle une distorsion appréciable de la courbe des viscosités relatives dans la zone critique, bien que l'on ne puisse y observer d'opalescence.

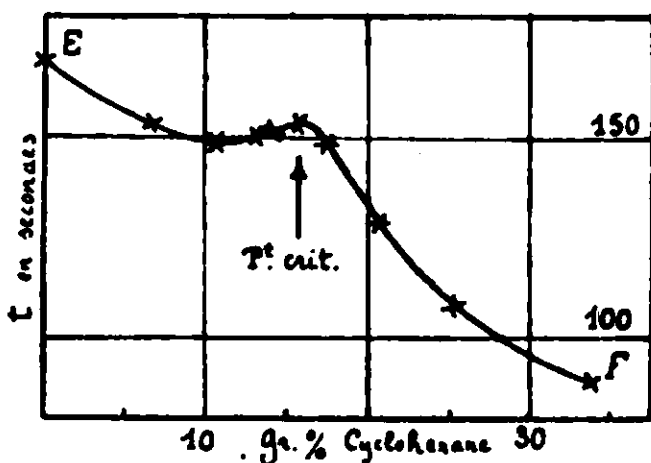


Fig. 4.

Il en est de même pour le ternaire. Anhydride acétique, éther de pétrole, acétone, système absolument exempt d'opalescence et qui présente néanmoins une forte augmentation de la viscosité dans la région critique.

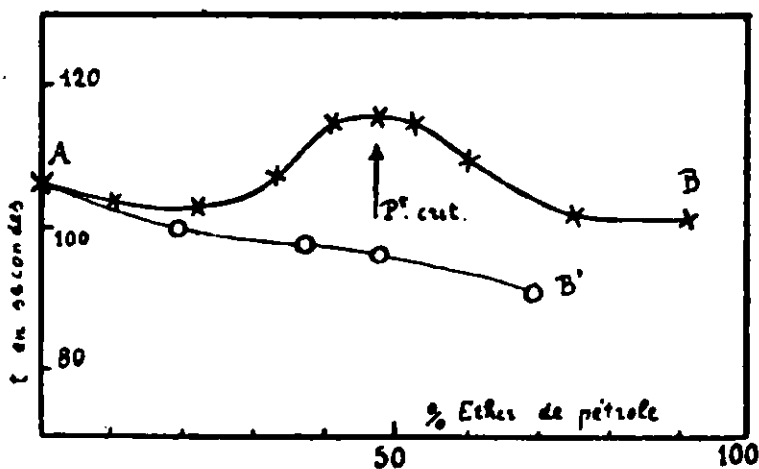


Fig. 5.

Les viscosités relatives ont été déterminées, à 25°, le long de deux droites AB et AB'.

A = Anhydride acétique + 30 acétone.
 B = Pétrole + 8 acétone.
 B' = Pétrole + 30 acétone.

La première de ces droites traverse la région critique et, comme le montre la fig. 5, les viscosités y subissent un accroissement très notable. Les déterminations effectuées le long de AB', droite ne traversant pas la région critique, donnent au contraire une courbe des plus régulières.

On voit donc que pour ces deux systèmes sans opalescence, la distorsion des courbes de viscosité dans la région critique est extrêmement accusée et comparable, quant à son intensité, à celle de la courbe du ternaire :

Eau, aniline, alcool éthylique

qui, parmi tous les systèmes que nous avons étudiés, est celui qui présente le phénomène de l'opalescence critique avec le plus d'intensité en même temps que les isothermes de viscosité y subissent des distorsions particulièrement accusées.

TABLEAU I.

Isotherme de viscosité selon AB.

gr 0/0 eau	η 25°
0	0,02218
9,41	2406
14,49	2497
28,91	2597
32,45	2678
86,78	2720
40,52	2780
48,10	2808
44,78	2791
47,81	2753
52,46	2562
60,12	2281
66,42	2101
76,00	0,01962

TABLEAU II.

Viscosités, à 25°, de mélanges eau-benzène-éthanol.

Benzène gr 0/0	η 25°
0	0,01972
10,58	1712
20,48	1512
80,47	1854
89,94	1248
44,26	1207
47,42	1173
51,85	1116
55,52	1023
58,98	940
64,47	880
72,98	687
80,00	0,00606

TABLEAU III.

Viscosités, à 25°, de mélanges eau, éthanol, éther.

gr 0/0 éther	Durée d'écoulement en secondes	η 25°
0 A	408,0	0,02130
5,85	424,0	2208
9,92	429,0	2204
15,88	428,5	2161
21,88	410,5	2031
28,89	885,0	1860
81,95	859,0	1713
86,82	828,0	1540
37,54	315,5	1476
41,18	280,5	1294
44,55	250,6	1140
58,90	181,6	799
60,80	188,8	571
71,25 B	79,5	0,00324

Anomalies de viscosité et opalescence critique.

Les systèmes : eau, cyclohexane, acétone et anhydride acétique, pétrole, acétone, semblent donc mettre en évidence le fait que la non-existence de l'opalescence critique n'entraîne pas obligatoirement l'absence de l'accroissement de viscosité dans la région critique.

Toutefois, il convient de remarquer que le phénomène d'opalescence n'est perçu et apprécié au cours de nos observations qu'au moyen de l'œil, abstraction faite de tout instrument susceptible d'en augmenter la sensibilité, tandis que nos déterminations de viscosités sont effectuées avec toutes les précautions de sensibilité

désirables. Autrement dit, il nous semble qu'il existe là une inégalité dans la sensibilité des deux méthodes d'observation, inégalité qui défavorise l'étude visuelle de l'opalescence. Ceci revient à supposer que dans tous les systèmes où apparaît l'accroissement de la viscosité critique, l'opalescence critique devrait également se manifester. Mais, vu la quasi-identité des indices de réfraction des couches conjuguées, elle se manifeste seulement avec une intensité si faible qu'elle échappe totalement à l'observation visuelle ordinaire.

Reste alors à expliquer pourquoi dans certains systèmes sans opalescence, l'anomalie de viscosité n'apparaît pas.

Il nous semble possible de faire un rapprochement entre la structure chimique des constituants et l'absence d'anomalie de viscosité. Remarquons, en effet, que dans les systèmes sans anomalie, les constituants sont toujours caractérisés par des molécules peu complexes. Ce sont des substances de début de chaîne comme les alcools méthylique et éthylique, l'éther éthylique, l'acétone, le pentane, l'hexane, etc.

Par contre, des constituants à molécules de complexité plus élevée, en particulier les substances cycliques (aniline, nitrobenzène, cyclohexane) ou celles qui possèdent une tendance à l'association (anhydride et acide acétiques) provoquent l'augmentation de la viscosité dans la région critique. Comme en général l'indice de réfraction de telles substances va en croissant avec la complexité de la molécule (accroissement qui entraîne des écarts de plus en plus marqués entre les indices des couches dans les divers systèmes) il arrive fréquemment que les systèmes à forte opalescence soient également ceux qui présentent l'augmentation de la viscosité à un degré élevé. C'est là, en somme, que résiderait la seule relation existant entre l'accroissement de viscosité des mélanges critiques et leur opalescence.

Nous avons pu distinguer au cours de nos recherches deux classes de mélanges liquides à miscibilité partielle :

a) Mélanges pouvant former dans une certaine zone de concentration un système à allure colloïdale (émulsion, à grosseur des particules d'ordre colloïdal) avec anomalie de viscosité.

b) Mélanges caractérisés par l'absence d'un tel système.

Il nous semble toutefois, qu'en réalité, il doit exister une filiation continue partant des systèmes dont les constituants possèdent des molécules peu complexes (sans anomalie de viscosité) et aboutissant à des systèmes à molécules lourdes (forte anomalie de viscosité) en passant par des mélanges où l'augmentation de viscosité est soit très faible, soit localisée à une trop petite zone de concentration pour pouvoir être mise clairement en relief par nos méthodes de mesure (*).

Le phénomène de l'opalescence n'est à envisager alors que comme une manifestation secondaire de l'hétérogénéité du système, venant s'ajouter à la première. Sa présence révélera visuellement l'existence du système émuloïde, cause de l'accroissement de la viscosité.

Mais son absence n'est pas un critère certain de l'inexistence de cette phase colloïdale. Seules les déterminations de viscosité ou toute autre mesure physique sensible, effectuées dans la région critique pourront apporter une certitude à cet égard.

(1) QUIQUERREZ, Thèses, Paris, 1938, p. 17. — (2) MONDAIN-MONVAL et QUIQUERREZ, *Bull. Soc. Chim.* (5) 1944, 10, 26. — (3) QUIQUERREZ, Thèses, Paris, 1938, p. 38. — (4) ROTHMUND, *Zeitsch. Phys. Chem.*, 1908, 88, 54. — (5) FRIEDLANDER, *Zeitsch. Phys. Chem.*, 1901, 88, 385. — (6) HORIBA, *J. Tok. Chem. Soc.*, 1910, 81, 922.

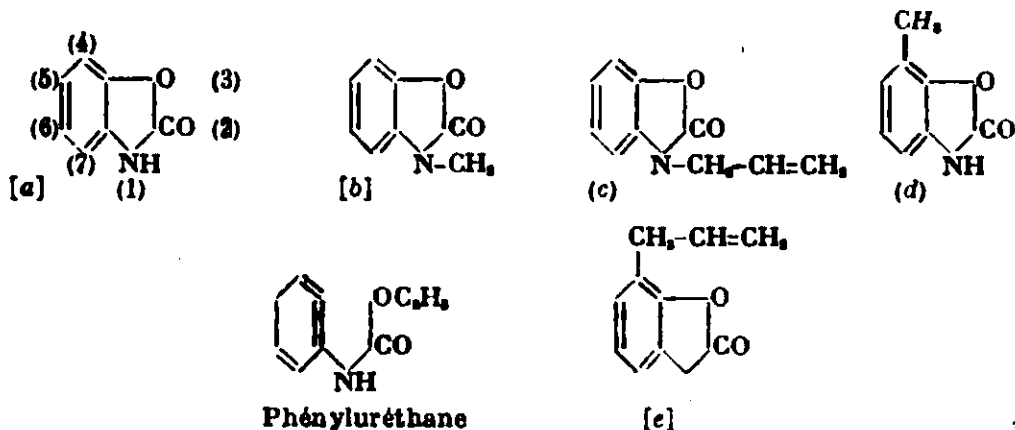
(*) Un semblable cas intermédiaire est fourni expérimentalement par le ternaire : Eau, éther, alcool isopropylique, qui présente une anomalie de viscosité à peine sensible et une opalescence à peine perceptible, au voisinage immédiat du point critique.

N° 58. — Pouvoir hypnotique de benzoxazolones substituées; par A. LESPAGNOL et M^{me} LEFEBVRE (7.8.44.)

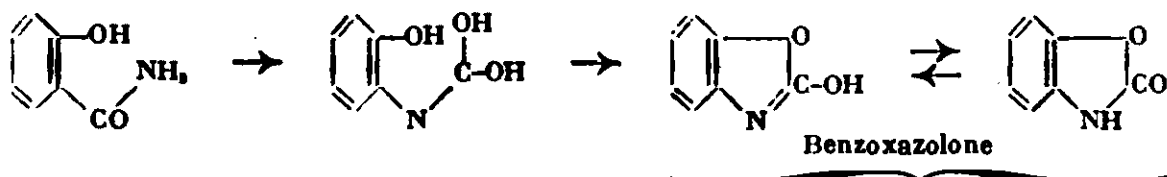
La benzoxazolone peut être, dans sa constitution, rapprochée des uréthanes et il paraissait intéressant de rechercher dans quelle mesure on retrouverait dans ce dérivé les propriétés hypnotiques qui s'attachent à cette fonction. Lespagnol, Durbet et Mongy (1) ont montré, par l'étude de la benzoxazolone elle-même, de ses dérivés N-méthylé et N-allylé et N-hydroxyéthylé que ces composés étaient effectivement hypnotiques. indépendamment des dérivés N-substitués de la benzoxazolone il était indiqué d'étudier les homologues supérieurs de la benzoxazolone substitués sur le noyau benzénique. En effet l'influence d'un substituant aliphatique sur un noyau aromatique ne paraît pas avoir jusqu'ici fait l'objet de recherches systématiques. Citons cependant Florence (2) qui, en étudiant le pouvoir anesthésique de l'acétophénone et de ses dérivés, a montré que le groupement CH₃ accentuait sensiblement les propriétés pharmacodynamiques du dérivé initial. Des constatations cliniques semblent indiquer chez l'acide acétyl ortho crémotique

un pouvoir hypnotique plus accusé que chez son homologue inférieur : l'acide acétylsalicylique (*).

Nous avons préparé les dérivés suivants : benzoxazolone (a), ses dérivés N-méthylé (b) et allylé (c), la 4-méthylbenzoxazolone (d), la 4-allylbenzoxazolone (e).



La benzoxazolone est obtenue en traitant la salicylamide par l'hypochlorite de sodium en milieu fortement alcalin selon le procédé décrit par Graebe (3), cette réaction constituant en quelque sorte une dégradation d'Hofmann avortée.



La benzoxazolone N-méthylée est obtenue en traitant la benzoxazolone elle-même par l'iodure de méthyle en milieu alcalin (4). Le dérivé N-allylé non encore décrit est préparé de la même façon en traitant en solution alcoolique (50 cm³) la benzoxazolone (6,25 g) par le bromure d'allyle (6 g) en présence de potasse (2,80 g) (chauffage 2 heures au réfrigérant ascendant). La liqueur est d'abord reprise par l'eau puis on l'extrait à l'éther après avoir chassé au bain-marie la majeure partie de l'alcool. Après évaporation de l'éther on recristallise le résidu dans l'alcool faible. (Pt de fusion : 41°-43°.)

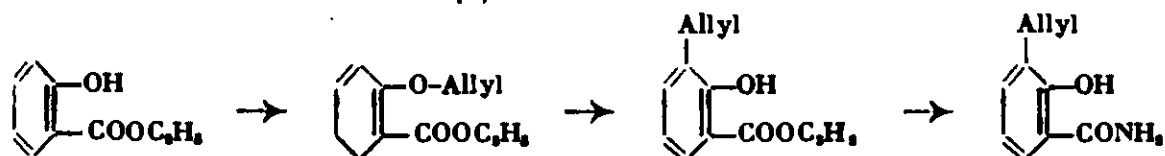
4-Méthylbenzoxazolone. — Ce produit est préparé à partir de l'amide de l'acide o-cresotique que nous avons obtenue en traitant le crésotate d'éthyle par l'ammoniaque en solution dans le méthanol.

L'amide est ensuite traitée par l'hypochlorite de sodium en milieu alcalin dans les conditions établies par Graebe à propos de la benzoxazolone elle-même : 5 g d'amide sont dissous dans 45 cm³ d'une solution aqueuse de soude à 10 0/0 puis additionnée d'une quantité d'eau de Javel correspondant à 2,30 g de chlore actif. On ajoute à nouveau 40 à 50 cm³ de la liqueur sodique précédente et on chauffe environ 20 minutes au bain-marie. On fait alors passer un courant de gaz carbonique qui précipite la 4-méthylbenzoxazolone. Le produit brut est recristallisé dans l'eau bouillante.

Point de fusion 120° :

Azote 0/0 : Calculé 9,39 Trouvé 9,24.

4-allylbenzoxazolone. — On la prépare en suivant le même mode opératoire que pour le dérivé précédent. Pour obtenir l'allylsalicylamide on a réalisé les préparations schématisées ci-dessous (5) :



Cette amide traitée par l'hypochlorite en milieu alcalin dans les conditions précisées plus haut conduit à l'allylbenzoxazolone que l'on recristallise dans l'eau bouillante.

Point de fusion : 82°.

Azote 0/0 : Calculé 8 Trouvé 8,1.

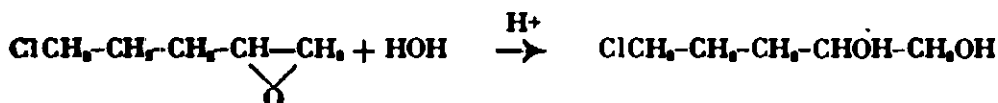
(*) Cette particularité nous a été signalée par les professeurs Carrière et Gérard.

d'aminoglycols difficilement accessibles par d'autres voies. Nous allons donc indiquer rapidement comment se préparent ces halohydrines, ainsi que leurs éthers, qui peuvent être également utilisés à la synthèse des aminoglycols.

1° La monochlorhydrine du pentanetriol :



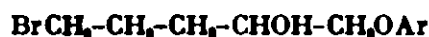
s'obtient, comme nous l'avons déjà signalé, par fixation d'une molécule d'eau sur l'époxy-1.2-chloro-5-pentane, en présence d'un peu d'acide sulfurique comme catalyseur :



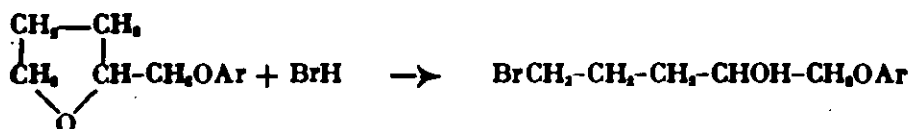
Ses éthers :



s'obtiennent en remplaçant dans la réaction précédente l'eau par un alcool ROH. La préparation des éthers phénoliques de la monobromhydrine :

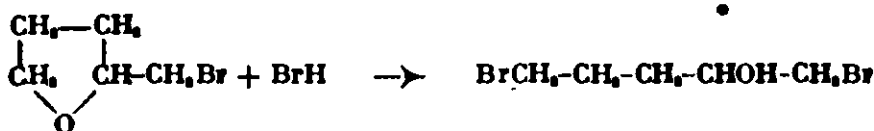


est encore plus facile. En effet, lorsque sur une molécule d'oxyde d'aryle et de tétrahydrofurfuryle on fait agir, à la température ordinaire, exactement une molécule d'acide bromhydrique gazeux et sec, on constate que seul l'hétérocycle est ouvert, sans qu'il y ait pratiquement mise en liberté de phénol, comme on aurait pu le craindre.



Les bromoéthers ainsi obtenus doivent être employés bruts; on ne peut en effet les distiller car la chaleur leur fait perdre une molécule d'hydracide, avec régénération de l'éther tétrahydrofurannique initial.

Le sens de l'ouverture de l'hétérocycle n'est pas douteux: on sait (1) en effet que l'acide bromhydrique réagissant sur le bromure de tétrahydrofurfuryle ne donne guère que du dibromo-1.5-pentanol-2 :



De même, le diméthoxy-1.7-heptanol-4 ne fixe à froid que deux molécules d'acide bromhydrique en conduisant au dibromo-1.7-heptanol-4 (2);

2° La monochlorhydrine :



ainsi que ses éthers, se préparent aisément comme l'un de nous l'a déjà indiqué (3) en faisant réagir la chlorurée, en milieu faiblement acétique sur le pentène-4-si-1 et ses éthers :



Le sens de l'addition de l'acide hypochloreux a été discuté dans un autre mémoire (3).

• • •

Ainsi que nous l'avons constaté (4), le pentène-4-ol-1 se prépare commodément à partir de l'alcool tétrahydrofurfurylique (ou plus exactement de son chlorure). On peut donc dire que tous les aminoglycols dont il est question dans cette note dérivent de ce même alcool, c'est-à-dire, en dernière analyse, du furfural.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

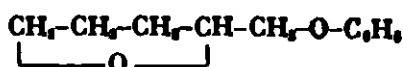
Ethers aryliques de l'alcool tétrahydrofurfurylique.

Nous avons déjà décrit la préparation de l'oxyde de phényle et de tétrahydrofurfuryle par hydrogénation catalytique de l'oxyde de phényle et de furfuryle (5). Le rendement de la réaction est excellent, mais la préparation des éthers aryliques de l'alcool furfurylique oblige à faire appel aux halogénures de furfuryle, d'un maniement désagréable, et de plus, la purification de ces éthers est laborieuse.

C'est pourquoi, nous avons cherché à les préparer directement à partir du bromure ou mieux, du chlorure de tétrahydrofurfuryle (l'ester *p*-toluènesulfonique que nous avons utilisé dans un cas ne nous a pas paru présenter d'avantages notables). La faible mobilité de l'halogène dans les éthers β -halogénés ne permet pas d'obtenir des rendements très élevés, mais cet inconvénient est compensé par la facilité de préparation de ces composés.

En pratique, nous avons donc fait réagir le chlorure de tétrahydrofurfuryle, soit sur une solution du phénol dans la méthyléthylcétone en présence de carbonate de potassium, soit sur une solution aqueuse concentrée du phénate de potassium, en présence de cuivre en poudre.

Très certainement, les rendements seraient bien meilleurs si l'on avait pu opérer à l'autoclave ce qui, malheureusement, nous a été impossible dans les circonstances actuelles.

Ether tétrahydrofurfurylique du phénol.

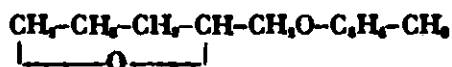
On porte à l'ébullition à reflux, durant 9 heures, un mélange de :

Phénol	81 g (1 M.)
Chlorure de tétrahydrofurfuryle	44 g (1.1 M.)
Méthyléthylcétone	86 g (1.5 M.)
Carbonate de potassium sec pulvérisé	46 g (1.1 M.)

On chasse alors la majeure partie de la cétone au bain-marie et on traite le résidu par l'eau.

La couche supérieure, mélange de phénol, de son éther et de chlorure qui n'a pas réagi est agitée avec une solution d'hydroxyde de sodium à 20 0/0. De la partie insoluble décantée et séchée, on isole par rectification, 17 g de chlorure de tétrahydrofurfuryle bouillant à 56°-57° sous 22 mm et 17 g d'oxyde de tétrahydrofurfuryle et de phényle, bouillant entre 148° et 152° sous 22 mm. Les constantes du produit ainsi obtenu sont identiques à celles que nous avons déjà indiquées dans un autre mémoire (5).

La réaction n'a donc porté que sur 65 0/0 de l'halogénure mis en œuvre et le rendement de la réaction est seulement de 41 0/0.

Ether tétrahydrofurfurylique du p-crésol.

On dissout 54 g de *p*-crésol dans 70 g d'une solution à 40 0/0 d'hydroxyde de potassium; on ajoute alors une pincée de poudre de cuivre, puis 60 g de chlorure de tétrahydrofurfuryle (1/2 mol.). Le mélange est abandonné à l'ébullition à reflux durant 9 heures.

La couche insoluble est extraite à l'éther et débarrassée du phénol qu'elle contient par plusieurs lavages avec une solution de soude. On en extrait par distillation 18 g de chlorure de tétrahydrofurfuryle inaltéré et, de 152° à 156°, sous 14 mm, 36 g d'éther tétrahydrofurfurylique du *p*-crésol. Rendement : 53 0/0.

C'est un liquide incolore bouillant à 151° sous 12,5 mm.

$$D_{40}^{20} = 1,057$$

$$N_D^{20} = 1,5235$$

$$\text{R.M. obs.} = 55,54$$

$$\text{R.M. calc.} = 55,11$$

* * *

On a préparé de la même façon, et avec des rendements analogues, les éthers tétrahydrofurfuryliques des phénols suivants :

Phénol	Formule	P.E.	D	N _b
Galacol.....	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \begin{cases} \text{OCH}_3 \text{ (1)} \\ \text{OCH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_3 \text{ (2)} \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{cases} \end{array}$	Eb ₁₅ = 160°	$d_{16}^{14} = 1,1263$	$n_D^{14} = 1,5840$
o-Phénylphénol.	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \begin{cases} \text{C}_6\text{H}_5 \text{ (1)} \\ \text{OCH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_3 \text{ (2)} \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{cases} \end{array}$	Eb ₅ = 187°	$d_{16}^{18} = 1,1143$	$n_D^{18} = 1,5861$
Thymol.....	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \begin{cases} \text{CH}_3 \text{ (1)} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \text{ (2)} \\ \text{OCH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_3 \text{ (3)} \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{cases} \end{array}$	Eb ₅ = 146°	$d_{16}^{18} = 1,0073$	$n_D^{18} = 1,5126$

Diéthylamino-1-pentanediol-4.5.



On prépare d'abord le chloro-1-pentanediol-4.5 de la façon suivante : à un mélange de 24 g d'époxy-1.2-chloro-5-pentane et de 20 g d'eau, on ajoute 0,3 g d'acide sulfurique concentré et on chauffe à l'ascendant jusqu'à ce qu'une vive réaction se déclanche (vers 100°); on retire alors le feu et on laisse refroidir.

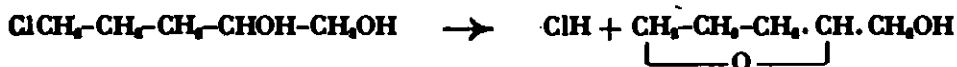
L'acide sulfurique est neutralisé par addition de 0,6 g de carbonate de baryum (un excès est nuisible) et on évapore dans le vide, à basse température.

Le résidu, incolore, visqueux, pèse 25 g (Rt brut : 90 0/0). Il ne peut être distillé sans décomposition. On l'a donc employé tel quel.

13,9 g de cette chlorhydrine brute sont chauffés avec 22 g de diéthylamine pendant 10 heures d'abord à 80°, puis à 125°; le tube contient alors des cristaux A baignant dans un liquide B. On filtre les cristaux et on les dissout dans très peu d'eau; la solution est saturée de potasse et la couche liquide qui se sépare est jointe au liquide B. Celui-ci est séché sur de la potasse fondue et rectifié.

On isole ainsi :

a) Une fraction bouillant de 75° à 85° sous 20 mm. Celle-ci, redistillée sous la pression normale, bout à 177°-178° et s'identifie avec l'alcool tétrahydrofurfurylique engendré par cyclisation de la chlorhydrine :



Le rendement est de 53 0/0.

b) Une seconde fraction qui, après rectification, bout à 166°-167° sous 19 mm. C'est le diéthylaminopentanediol cherché, liquide incolore, très peu mobile, et miscible à l'eau en toutes proportions :

$D_4^{15} = 0,971$	$N_D^{19} = 1,46776$	R.M. = 50,07 trouvé	R.M. = 50,75 calculé
Dosage d'azote	$\text{C}_8\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$	Calc. N = 8,00 0/0	Trouvé N = 8,21 0/0

Le rendement n'est que de 29 0/0.

Diéthylamino-1-méthoxy-5-pentanol-4.



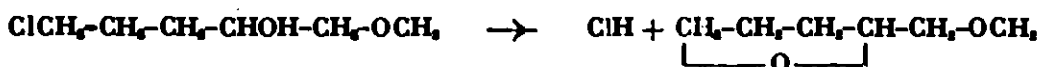
En remplaçant, dans la préparation précédente, le chloropentanediol par le chloro-1-méthoxy-5-pentanol-4, on obtient :

a) Une fraction qui, après dessiccation sur le sodium, bout à 143°-144° sous la pression normale.

Ses constantes :

$D_4^{15} = 0,965$	$N_D^{18} = 1,42685$	R.M. = 30,85 trouvé	R.M. = 30,99 calculé
--------------------	----------------------	---------------------	----------------------

montrent qu'il s'agit de l'oxyde de méthyle et de tétrahydrofurfuryle déjà préparé par Kirner (6) et qui provient de l'enlèvement d'une molécule d'hydracide en 1.4 par l'amine :



Rendement : 13 0/0.

b) Un liquide incolore et visqueux, bouillant à 136°-138° sous 20 mm; c'est le diéthylamino-1-méthoxy-5-pentanol-4. Rendement : 59 0/0.

$D_{20}^{20} = 0,934$	$N_D^{20} = 1,44972$	R.M. = 54,94 trouvé	R.M. = 55,48 calculé
Dosage d'azote	$C_{12}H_{23}O_2N$	Calc. N = 7,54 0/0	Trouvé N = 7,49 0/0

Diéthylamino-1-phénoxy-5-pentanol-4.



Dans un petit ballon, entouré de glace, et renfermant 30 g d'éther tétrahydrofurfurylique du phénol, on envoie un lent courant de gaz bromhydrique. Le courant est réglé de façon à ce que la température se maintienne vers 20°; on arrête l'opération dès que la quantité théorique d'hydracide a été absorbée (soit 1 molécule d'hydracide pour 1 molécule d'éther).

La bromhydrine brute, qui se présente sous forme d'un liquide épais et fortement coloré, soluble dans le benzène, est chauffée ensuite en tube scellé à 130° durant 5 à 6 heures avec un excès de diéthylamine (3 mol.).

On sépare les cristaux de bromhydrate de diéthylamine par filtration et le filtrat est traité par l'acide chlorhydrique 1/2. Il se sépare une couche insoluble A, qu'on extrait à l'éther et sèche sur le sulfate de sodium.

En saturant de potasse solide la couche aqueuse, on en sépare une nouvelle couche insoluble B.

Couche A. — Par rectification, on en retire :

a) Vers 85°, sous 14 mm quelques gouttes de liquide cristallisant rapidement dans le récepteur. On vérifie qu'il s'agit de phénol provenant évidemment d'un début d'action de l'hydracide sur le groupement phénoxy de la bromhydrine.

b) Vers 142°, sous 14 mm un liquide à odeur d'orange qu'on identifie, par ses constantes, avec l'oxyde de phényle et de tétrahydrofurfuryle provenant de la cyclisation de la bromhydrine. Le rendement de cette réaction est de 38 0/0.

Couche B. — On en isole de la diéthylamine, puis, sous 14 mm 22,5 g d'aminophénoxyalcool entre 196° et 200°. Le rendement est donc de 53 0/0.

Le diéthylamino-1-phénoxy-5-pentanol-4 bout à 199° sous 14 mm. C'est un liquide incolore, visqueux, peu soluble dans l'eau.

$D_{20}^{20} = 1,004$	$N_D^{20} = 1,5084$	R.M. = 74,52 trouvé	R.M. = 74,99 calculé
Dosage d'azote	$C_{12}H_{23}O_2N$	Calc. N = 5,48 0/0	Trouvé N = 5,53 0/0

Le chlorhydrate, le picrate, l'oxalate acide n'ont pu être obtenus à l'état cristallisé.

Le chlorhydrate de l'ester benzolique, préparé par action du chlorure de benzoyle sur l'aminoolcool, se présente sous forme d'une masse visqueuse; mais l'ester benzolique (4,2 g) que l'on en retire par action d'une solution de soude, donne, avec une solution alcoolique chaude d'acide picrique (2,7 g) un picrate bien cristallisé, en aiguilles jaune clair qui, après recristallisation dans l'alcool fondent à 106°-107° (P. F. inst.).

Dosage d'azote	$C_{22}H_{23}O_4N_2$	Calc. N = 9,59 0/0	Trouvé N = 9,61 0/0
----------------	----------------------	--------------------	---------------------

Diméthylamino-5-phénoxy-1-pentanol-2.



La bromhydrine brute provenant de 18 g d'oxyde de phényle et de tétrahydrofurfuryle est chauffé 9 heures à 150° avec 54 g d'une solution benzénique de diméthylamine à 25 0/0. Du produit de la réaction, traité comme précédemment, on a pu isoler :

a) 6,5 g d'oxyde de phényle et de tétrahydrofurfuryle. Rendement : 36 0/0;

b) 9,5 g d'aminoolcool. Rendement : 42 0/0.

Le diméthylamino-phénoxy-5-pentanol-4 se présente sous forme d'un liquide incolore, très peu mobile, bouillant à 192°-193° sous 18,5 mm.

$D_{20}^{20} = 1,022$	$N_D^{20} = 1,5107$	R.M. = 65,32 trouvé	R.M. = 65,75 calculé
Dosage d'azote	$C_{14}H_{21}O_2N$	Calc. N = 6,25 0/0	Trouvé N = 6,35 0/0

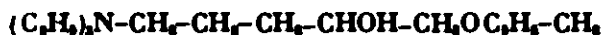
Le picrate de l'ester benzolique cristallise dans l'alcool éthylique en aiguilles jaunes fusibles à 103° (P. F. inst.).

Dosage d'azote $C_{22}H_{22}O_4N_2$ Calc. N = 10,07 0/0 Trouvé N = 10,31 0/0

* * *

On a préparé d'une façon analogue (*) les trois éthers aryliques suivants du diéthylamino-1-pentanediol-4.5.

Diéthylamino-1-p-crésosy-5-pentanol-4.



Réaction 1 : Rendement 30 0/0

Réaction 2 : Rendement 50 0/0

Sous une pression de quelques dixièmes de millimètre, on recueille, vers 157°, un liquide visqueux qui répond bien à la formule précédente :

$D_{20}^{25} = 0,993$ $N_D^{25} = 1,5072$ R.M. = 79,40 trouvé R.M. = 79,61 calculé

Dosage d'azote $C_{18}H_{27}O_3N$ Calc. N = 5,28 0/0 Trouvé N = 5,27 0/0

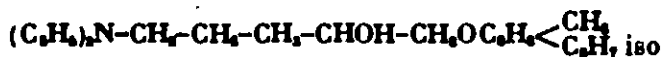
Son ester benzolique donne un picrate cristallisant (éthanol) en aiguilles fusibles à 119°

$C_{28}H_{29}O_5N_2$ Calc. N = 9,36 0/0 Trouvé N = 9,41 0/0

et un oxalate acide (acétone) fondant à 134°

$C_{18}H_{27}O_5N$ Calc. N = 3,05 0/0 Trouvé N = 2,94 0/0

Diéthylamino-1-thymoxy-5-pentanol-4.



Réaction 1 : Rendement 42 0/0

Réaction 2 : Rendement 47 0/0

Liquide bouillant vers 145° sous 0,3 mm.

$D_{20}^{25} = 0,9698$ $N_D^{25} = 1,5024$ R.M. = 93,48 trouvé R.M. = 93,47 calculé

Dosage d'azote $C_{18}H_{27}O_3N$ Calc. N = 4,56 0/0 Trouvé N = 4,63 0/0

Le chlorhydrate et le picrate de l'aminoalcool, pas plus que ceux de son ester benzolique, n'ont pu être obtenus à l'état cristallisé.

Diéthylamino-1-o-phénylphénoxy-5-pentanol-4.



Réaction 1 : Rendement 37 0/0

Réaction 2 : Rendement 49 0/0

On recueille l'aminoalcool sous forme d'un liquide bouillant vers 167° sous 0,35 mm.

$D_{20}^{25} = 1,048$ $N_D^{25} = 1,5568$ R.M. = 100,39 trouvé R.M. = 99,10 calculé (7)

Dosage d'azote $C_{21}H_{29}O_3N$ Calc. N = 4,28 0/0 Trouvé N = 4,32 0/0

Aucun dérivé cristallisé n'a pu en être préparé.

Diéthylamino-1-pentanediol-2.5.



Cet aminoalcool a été obtenu en chauffant 12 heures à 125°, 14,5 g de chloro-1-pentanediol-2.5 avec 25 g de diéthylamine anhydre. En traitant le produit de la

(*) Pour les éthers dérivés du thymol et du phénylphénol, beaucoup trop visqueux à la température ordinaire le traitement à l'acide bromhydrique a été effectué à 50°.

réaction comme dans le cas de son isomère, le diéthylamino-1-pentanediol-4.5, on isole 12,5 g d'aminoglycol bouillant à 156°-157° sous 18 mm. C'est un liquide très peu mobile, miscible à l'eau en toutes proportions. Rendement : 68 0/0.

$D_{15}^{20} = 0,958$ $N_D^{20} = 1,46022$ R.M. = 50,06 trouvé R.M. = 50,75 calculé

Dosage d'azote $C_{12}H_{23}O_2N$ Calc. N = 8 0 0/0 Trouvé N = 7,97 0/0

L'écart entre les valeurs de la réfraction moléculaire calculée et observée nous a fait penser à une mauvaise purification du produit. On l'a donc rectifié à nouveau en utilisant une bonne colonne Crismer. Le point d'ébullition étant très fixe, on s'est contenté de trois distillations, en abattant à chaque fois 10 0/0 de têtes et 10 0/0 de queues. Les constantes du produit final étaient demeurées sensiblement les mêmes :

$D_{15}^{20} = 0,957$ $N_D^{20} = 1,46012$ R.M. = 50,09 trouvé R.M. = 50,75 calculé

Il faut donc en conclure que la distillation est impuissante à en séparer les impuretés, ou bien que le produit est pur comme tend à le faire croire l'analyse, mais qu'il présente une anomalie de réfraction.

Chloroplatinate $(C_2H_5)_2N, Pt Cl, H_2O$. — En ajoutant à une solution alcoolique de diéthylaminopentanediol, la quantité calculée d'acide chloroplatinique, on obtient un précipité jaune immédiat, qu'on lave à plusieurs reprises à l'alcool absolu et qu'on abandonne ensuite dans un dessiccateur.

Dosage de platine $C_{12}H_{23}O_2N, Cl, Pt$ Calc. Pt = 25,65 0/0 Trouvé Pt = 25,57 0/0

Très soluble dans l'eau, le produit ne se dissout pratiquement ni dans l'éther, ni dans l'alcool. Chauffé lentement, ce sel noircit vers 130° et fond; projeté sur bloc Maquenne il fond très nettement à 146°-147° en une gouttelette jaune d'or qui noircit très rapidement.

Diéthylamino-1-méthoxy-5-pentanol-2.



On a chauffé en tube scellé pendant 18 heures à 125°, 10,5 g de chloro-1-méthoxy-5-pentanol-2, avec 14 g de diéthylamine; on isole sans difficulté 9 g de diéthylamino-1-méthoxy-5-pentanol-2 (Rt : 69 0/0) sous forme d'un liquide incolore, soluble dans l'eau et bouillant à 128°-129° sous 20 mm.

$D_{15}^{20} = 0,907$ $N_D^{20} = 1,43908$ R.M. = 54,81 trouvé R.M. = 55,48 calculé

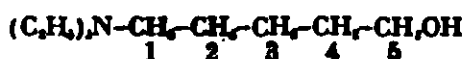
Dosage d'azote $C_{12}H_{23}O_2N$ Calc. N = 7,40 0/0 Trouvé N = 7,41 0/0

Il est tout à fait curieux de retrouver, pour ce composé, le même décrement — 0,67 que pour le diéthylaminopentanediol.

Remarque. — Il n'est pas sans intérêt de rapprocher les constantes physiques des deux diéthylaminopentanedliols isomères et de leurs éthers monométhyliques.

	P.E.	D_{15}^{20}	N_D^{20}	R.M.		Δ_{20}
				théor.	obs.	
$(C_2H_5)_2N-CH_2-CH_2-CH_2-CHOH-CH_2OH$	$Eb_{10} = 18^\circ-167^\circ 19''$	0,971	1,4776	50,75	50,07	-0,68
$(C_2H_5)_2N-CH_2-CHOH-CH_2-CH_2-CH_2OH$	$Eb_{10} = 154^\circ 15' 1''$	0,958	1,46022	50,75	50,06	-0,69
$(C_2H_5)_2N-CH_2-CH_2-CH_2-CHOH-CH_2OCH_3$	$Eb_{10} = 128^\circ-129^\circ 20''$	0,93	1,4392	55,48	54,81	-0,67
$(C_2H_5)_2N-CH_2-CHOH-CH_2-CH_2-CH_2OCH_3$	$Eb_{10} = 128^\circ-129^\circ 20''$	0,907	1,4398	55,48	54,81	-0,67

Dans le diéthylamino-1-pentanol-5 :



et dans son éther méthylique, les chaînons méthyléniques 2 et 4 ne sont donc point équivalents, puisque lorsqu'on introduit en 4 un hydroxyle on obtient des composés dont le volume moléculaire est plus faible et le point d'ébullition plus élevé d'environ 9° que ceux qui résultent de la même substitution dans le chaînon 2. Ceci nous paraît d'autant plus remarquable que les radicaux fixés en 1 et 5 sont tous deux de même polarité.

Un autre fait assez curieux est l'écart moyen de -0,64 existant entre les valeurs calculées et trouvées pour la réfraction moléculaire de ces quatre composés. Une semblable anomalie a déjà été signalée par Y. Dunant à propos des aminoalcools

dérivant de la pentaérythrite (8). Il semble donc que la valeur 2.84 généralement adoptée pour la réfraction atomique de l'azote dans les amines tertiaires soit loin d'être une constante. Dans le cas présent, sa valeur serait en effet voisine de 2.20.

(1) R. PAUL, *Ann. de Chimie* (10), 1932, 18, 383. — (2) J. HAMONET, *Ann. de Chimie* (9), 1918, 10, 18. — (3) R. PAUL, *Ann. de Chimie* (10), 1932, 18, 372. — (4) R. PAUL et H. NORMANT, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1943, 10, 484. — (5) R. PAUL et H. NORMANT, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1938, 5, 1148; H. NORMANT, *Ann. de Chim.*, 1942, 11, 335. — (6) KIRNER, *Am. Ch. Soc.*, 1930, 52, 3251. — (7) Sur l'exaltation réfractométrique du groupement diphenyle, voir ANVERS et FRAEHLING, *Ann. der Chem.*, 1921, 422, 192. — (8) Y. DUNANT, Thèse de Doctorat d'Université, Paris, 1938. Jouve et Cie, éditeurs. P. 35.

(Faculté libre des Sciences d'Angers.)

N° 60. — Contribution à l'étude des acides résiniques : Étude de la composition des gemmes de pin et de la résine d'épicéa. Obtention d'un nouvel acide primaire, l'acide dextrosapinique; par René LOMBARD (4.9.44.)

Dans de précédentes communications (*) j'ai exposé quelques résultats relatifs à l'acide abiétique $C_{20}H_{30}O_2$; j'ai, en particulier, étudié sa déshydrogénation progressive par le soufre, et obtenu comme premier stade l'acide déhydroabiétique $C_{20}H_{28}O_2$, dont j'ai démontré la nature partiellement aromatique; j'ai également étudié en détail l'hydrogénation de l'acide abiétique, et décrit deux acides dihydroabiétiques $C_{20}H_{32}O_2$, et un acide tétrahydroabiétique $C_{20}H_{34}O_2$, bien définis.

Mon attention s'est portée depuis sur les acides primaires; ce sont les résultats relatifs à leur étude que je rapporte ici.

Je crois nécessaire de rappeler quelques définitions préliminaires relatives aux produits résineux: les pins de toute espèce, lorsqu'ils sont blessés, laissent écouler une oléo-résine, la *térébenthine*; lorsque celle-ci fait l'objet d'une exploitation industrielle, elle porte le nom de *gemme*; la gemme contient en moyenne:

De l'essence de térébenthine	20 0/0
Un mélange d'acides résiniques	70 0/0
De l'eau, des aiguilles de pin et impuretés diverses	10 0/0
éventuellement des constituants secondaires en quantité très faible, sur lesquels je n'insisterai pas.	

Les acides résiniques sont des solides; dans la gemme, ils se trouvent en partie à l'état cristallisé, en partie à l'état de solution dans l'essence. Lorsqu'on sépare les cristaux de la gemme par essorage, on obtient une masse blanche exempte d'essence, le *galipot*; le filtrat est un sirop épais qui contient en moyenne 50 0/0 d'essence et 50 0/0 d'acides résiniques: cette proportion peut varier légèrement suivant les espèces; il est en tout cas intéressant de noter que le galipot contient environ 70 0/0 des acides résiniques totaux de la gemme. Le galipot contient les acides résiniques tels qu'ils ont été sécrétés par la plante: ce sont les *acides primaires*.

Les acides primaires sont extrêmement sensibles à l'action de la chaleur, des acides minéraux ou organiques forts, de la lumière ultra-violette, de l'oxygène de l'air, et subissent sous ces différentes influences des transformations profondes mises en évidence par la variation de leur pouvoir rotatoire. Pratiquement une gemme récoltée dans de bonnes conditions — amasses fréquentes, donc contact bref avec l'air; sous-bois obscurs, donc pas de lumière vive; saison printanière, donc température modérée et faible évaporation — donne un galipot contenant exclusivement des acides en $C_{20}H_{30}O_2$, exempt de produits d'oxydation.

Le galipot peut être recristallisé dans l'alcool éthylique ou l'alcool méthylique sans que sa composition soit sensiblement modifiée; l'acétate d'éthyle donne également de bons résultats à ce point de vue; les autres solvants sont généralement sélectifs et ne conviennent pas pour l'étude globale du galipot.

Un galipot oxydé cristallise moins bien qu'un galipot frais; les sécrétions résineuses fortement oxydées, racées sur les carres à la fin de la campagne résinière — le *barras* — mises en solution dans l'alcool forment des sirops épais qui généralement refusent de cristalliser; les produits d'oxydation des acides résiniques peuvent être séparés des acides inaltérés grâce à leur insolubilité dans l'éther de pétrole (1): ce sont des produits amorphes, encore acides, ne répondant plus à la formule $C_{20}H_{30}O_2$. Notons qu'un acide résinique soumis à l'action de l'oxygène — cas par exemple d'une colophane pulvérisée et abandonnée à l'air — peut être souillé de tels produits d'oxydation en proportion tout à fait variable; je ne m'occuperai pas davantage, pour l'instant, de ces produits d'oxydation.

Lorsqu'on soumet un galipot à une série de cristallisations successives, on se

(*) LOMBARD, *Bull. Soc. chim.* [5], 1942, 9, 833; *Bull. Soc. Chim.* [5], 1034, 11, 98.

trouve en présence de résultats étranges : suivant la gemme étudiée, le solvant utilisé, la température à laquelle ce solvant a été porté pendant la mise en solution on obtient des produits de pouvoirs rotatoires complètement différents : Tschirch et ses élèves, aux environs de 1900, ne dénombrèrent pas moins de 45 acides résiniques en étudiant une dizaine de résines de pin ! Il est en effet très difficile de retirer les corps purs qui constituent les mélanges complexes d'acides résiniques que sont les galipots pour deux raisons :

1° Ces acides résiniques ont des formes cristallines très voisines et peuvent donner des cristaux mixtes presque en toutes proportions ; ces cristaux mixtes ne peuvent généralement pas être résolus en leurs constituants par des cristallisations fractionnées répétées ;

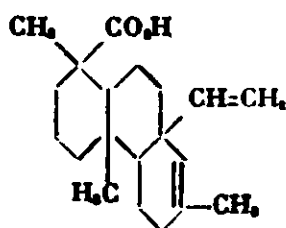
2° La plupart se transforment plus ou moins en acide abiétique lorsqu'ils sont chauffés, ce qui vient encore compliquer le problème.

Des remarques analogues s'appliquent aux colophanes qui sont des produits de transformation des acides primaires sous l'action de la chaleur.

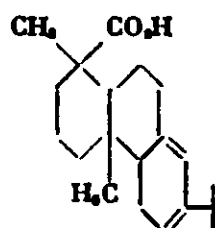
En 1920, époque à laquelle commencèrent les recherches de Dupont, trois acides résiniques pouvaient être considérés comme bien définis :

1° L'acide dextropimarique $C_{20}H_{30}O_2$ ($[\alpha]_D^{20} = +60^\circ$; F. 210°) ; ce corps est un acide primaire d'un type tout à fait spécial, car il ne subit pas de modification sous l'action des acides. Ruzicka (2) a été amené à lui attribuer la formule I ;

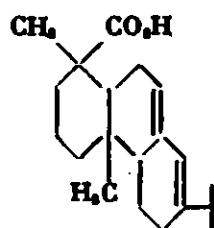
2° L'acide lévopimarique $C_{20}H_{30}O_2$ ($[\alpha]_D^{20} = -282^\circ$; F. 150°) ; ce corps est un acide primaire qui s'isomérise très rapidement en acide abiétique sous l'action des acides minéraux et organiques forts, en particulier de l'acide chlorhydrique. Cet acide lévopimarique est un diène conjugué auquel Arbusov (3) a pu attribuer la formule II qui est basée sur des arguments sérieux. A noter que l'acide lévopimarique n'est pas l'inverse optique de l'acide dextropimarique ;



I. Acide dextropimarique.



II. Acide lévopimarique.



III. Acide abiétique.

3° L'acide abiétique $C_{20}H_{30}O_2$ ($[\alpha]_D^{20} = -100^\circ$; F. 172°) ; ce corps résulte de l'isomérisation de divers acides primaires, en particulier de l'acide lévopimarique. Il n'existe pas dans les gemmes, mais on peut l'obtenir facilement à partir de toutes les colophanes et de tous les galipots de pin par simple cristallisation dans l'alcool acidulé par l'acide chlorhydrique. L'acide abiétique n'est donc pas un acide primaire. Fieser (4) a attribué à l'acide abiétique la formule III, formule qui a été adoptée par Ruzicka (5).

On n'avait pas isolé d'autres constituants purs des gemmes que les acides lévopimarique et dextropimarique ; cependant il est intéressant de signaler que les acides primaires avaient été répartis en deux groupes : les acides pimariques et les acides sapiniques :

— Les acides pimariques donnent en milieu aqueux des sels de soude peu solubles, cristallisant en plaques nacrées ; les sels de potasse ne présentent pas le même intérêt ; au groupe des acides pimariques appartiennent les acides dextropimarique et lévopimarique ; Dupont (6) a pu montrer en appliquant la méthode polarimétrique de Darbois que ce sont les deux seuls constituants de l'acide pimarique global, extrait du galipot par cristallisation de son sel de soude.

— Les acides sapiniques donnent des sels de soude plus solubles, ne cristallisant pas ; lorsqu'on provoque leur précipitation par relargage à l'aide d'un excès d'alcali ou par refroidissement, ils se présentent sous la forme d'une masse gélatineuse. J'ai pu, pour la première fois, obtenir un acide sapinique bien défini, en utilisant une méthode que je décrirai plus loin.

Dupont a indiqué une méthode d'étude des acides résiniques qui consiste à suivre la variation de leur pouvoir rotatoire en fonction du temps en solution alcoolique acidulée par ClH : leur isomérisation s'effectue dans le tube polarimétrique lui-même. La figure I représente les résultats obtenus avec le galipot de pin maritime, recristallisé une fois dans l'alcool, isomérisé dans une solution normale d'acide chlorhydrique. La figure II représente les résultats obtenus dans les mêmes conditions avec le galipot de pin d'Alep. D'autres gemmes donnent des résultats analogues.

Reprenant et perfectionnant les méthodes de ses devanciers, Dupont prépare les acides dextropimarique, lévopimarique et abiétique, et confirme que ce sont des corps purs ; il réalise la première tentative de dosage des acides lévopimarique

et dextropimarique (7) dans la gemme de pin maritime, en s'appuyant sur une méthode polarimétrique dont les résultats sont malheureusement très imprécis. Enfin il tente d'isoler les acides sapiniques, dont j'ai rappelé la définition plus haut; dans cet ordre d'idées, il croit pouvoir affirmer que le galipot de pin d'Alep ne contient qu'un acide primaire qu'il dénomme acide alépique (8), ce produit présente les caractères d'un acide sapinique.

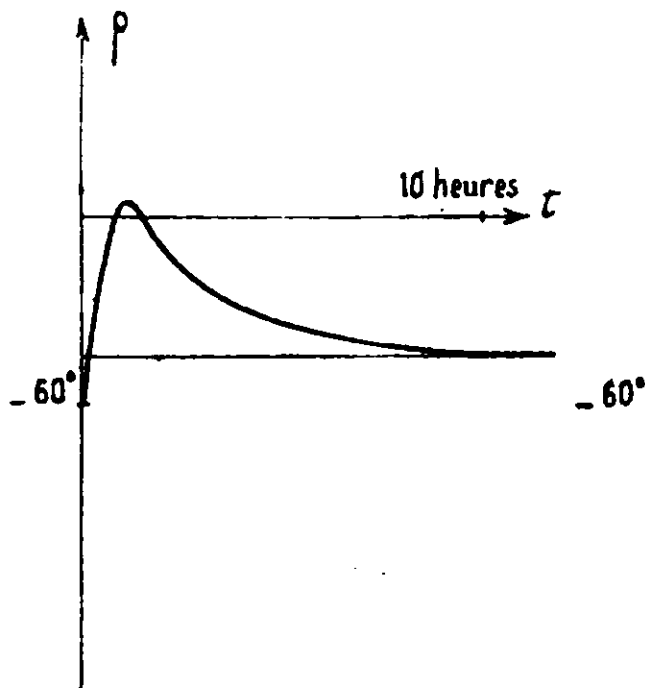


Fig. 1.

I. Isomérisation du galipot du pin d'Alep.

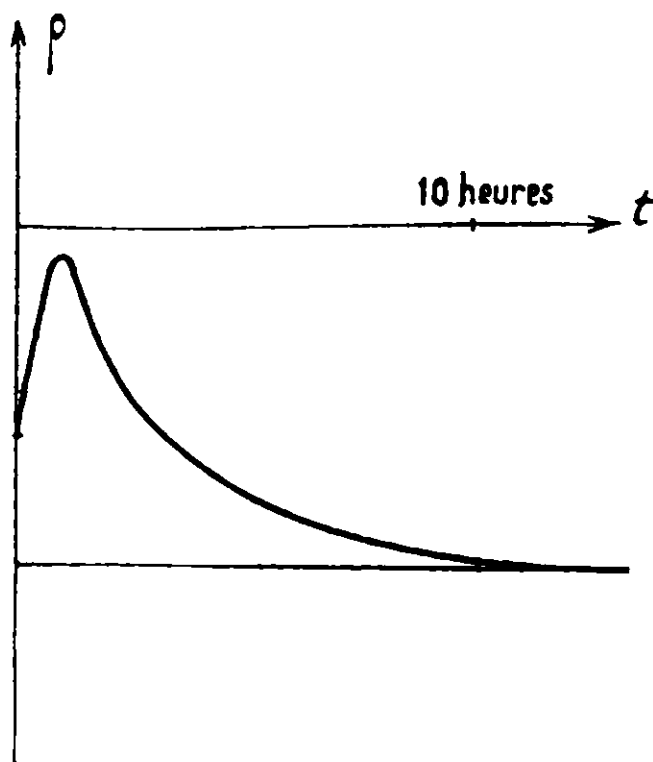


Fig. 2

V. Isomérisation du galipot du pin d'Alep.

L'attention de Dupont se porte particulièrement sur la forme « en cloche » des courbes d'isomérisation; son acide alépique présente cette forme très accentuée; son acide lévopimarique présente également cette forme, mais très atténuée; il attribue cette forme « en cloche » à la formation d'acides intermédiaires entre les

acides primaires et l'acide abiétique; il dénomme ces acides intermédiaires « pimariétique », « alepabétique » (9), etc..., suivant les cas; je montrerai plus loin que de telles formes intermédiaires n'existent pas en réalité, et j'indiquerai de quelle façon il convient d'interpréter les courbes « en cloche ».

L'étude des acides primaires n'a pas tenté beaucoup les chimistes; depuis le travail de Dupont, seules les recherches de Kraft méritent d'être signalées; ce dernier (10) isola en 1936 un acide sapinique dextrogyre ($[\alpha]_D^{20} = +11^\circ$), mais ce n'était encore qu'un échantillon très impur; il séparait en effet les sapinates, grâce à leur grande solubilité, et j'ai pu moi-même constater que, dans de telles conditions, les pimarates ne sont pas complètement éliminés.

Reprenant, depuis 1941, l'étude des acides primaires, je constatai que mes devanciers avaient échoué dans leurs essais de séparation parce qu'ils ne possédaient pas de méthode sûre pour doser séparément les divers acides résiniques dans les galipots; je n'ai pu moi-même obtenir des résultats intéressants qu'après avoir mis au point la méthode de dosage suivante :

1° *Dosage de l'acide lévopimarique.* — Ce dernier possède un système de doubles liaisons conjuguées extrêmement actives; il se combine à la température ordinaire en deux heures à la quinone en solution alcoolique, en cinq heures à l'anhydride maléique en solution dans un carbure aromatique. Ces combinaisons se font molécule à molécule. Ruzicka avait, depuis un certain temps (11), émis l'idée que l'acide lévopimarique est, de tous les acides résiniques naturels, le seul à être un diène conjugué actif, et j'ai pu moi-même vérifier le bien-fondé de cette hypothèse. Dans ces conditions, l'indice de diène à froid permet d'évaluer l'acide lévopimarique dans un mélange : à 1 g du mélange d'acides résiniques à étudier, j'ajoute 10 cm³ de toluène et 2 cm³ d'une solution à 5-100/0 d'anhydride maléique dans le toluène; après 24 heures de contact à la température du laboratoire, je fais bouillir la solution dans le toluène avec de l'eau de façon à la débarrasser de l'anhydride maléique; non combiné; ce dernier passe dans la couche aqueuse, et il est dosé par acidimétrie; par différence je détermine l'anhydride combiné, et la proportion d'acide lévopimarique dans le mélange étudié; la précision est de 1 0/0.

2° *Dosage des acides du groupe abiétique (y compris l'acide abiétique lui-même) et de l'acide dextropimarique.* — L'acide lévopimarique est le seul à être un diène conjugué actif; les autres acides résiniques du groupe abiétique — c'est-à-dire les acides qui donnent de l'acide abiétique par isomérisation, et l'acide abiétique lui-même — ne se combinent pas à l'anhydride maléique à la température ordinaire, mais ils s'y combinent vers 170° en donnant une combinaison identique à celle que l'acide lévopimarique donne à la température ordinaire; enfin l'acide dextropimarique ne se combine pas à l'anhydride maléique, même à chaud. L'indice de diène à température élevée permet donc, on le conçoit, d'évaluer en bloc les acides du groupe abiétique : à 1 g du mélange d'acides résiniques à étudier, j'ajoute 0,5 g d'anhydride maléique, je porte le tout à 190°, en tube scellé pendant 3/4 d'heure; le tube scellé peut être fait avec un tube à essais ordinaire car il ne se développe pas de pression élevée au cours de l'opération; pour réaliser un chauffage uniforme, il est indiqué d'utiliser un bain métallique; je dissous les produits de la réaction dans le toluène, enlève par l'eau l'anhydride maléique non combiné, dose par acidimétrie ce dernier, détermine par différence l'anhydride maléique combiné, et en déduit la proportion, dans le mélange, d'acides du groupe abiétique; l'acide dextropimarique est obtenu par différence.

La méthode donne une précision de 5 0/0; elle donne donc des évaluations assez grossières; ces dernières peuvent être précisées par une méthode polarimétrique si le mélange étudié ne contient que des acides résiniques bien définis : par isomérisation chlorhydrique, les acides du groupe abiétique donnent de l'acide abiétique de pouvoir rotatoire — 100°; l'acide dextropimarique n'est pas modifié par l'action de l'acide chlorhydrique; on conçoit donc que l'application de la loi de Biot (voir note (*), page suivante) au mélange après isomérisation permette de calculer la proportion d'acide dextropimarique, comme l'avait d'ailleurs fait remarquer Sandermann (12) Un tel calcul est justifié par le fait que les mélanges d'acides résiniques suivent rigoureusement la loi de Biot dans les divers solvants, ainsi que je l'ai vérifié : un tel résultat est assez remarquable si l'on songe que les acides résiniques offrent par ailleurs de nombreuses particularités du point de vue du pouvoir rotatoire — par exemple leur pouvoir rotatoire dépend énormément du solvant. Il convient de noter d'autre part que le calcul doit être fait en attribuant au pouvoir rotatoire de l'acide abiétique la valeur — 90°, et non — 100°, car les acides primaires du groupe abiétique atteignent après isomérisation le pouvoir rotatoire — 90° seulement, en raison de réactions secondaires.

Cette méthode polarimétrique, beaucoup plus précise que la méthode diérométrique, est malheureusement en défaut dans le cas des colophanes qui contiennent des produits d'oxydation et des résènes, lesquels faussent complètement les résultats de la méthode polarimétrique, mais ne sont pas trop gênants pour la méthode à l'anhydride maléique.

En raison des circonstances, je n'ai pu me procurer que les gemmes de pin récoltées en France métropolitaine, c'est-à-dire la gemme de pin maritime, et la gemme de pin d'Alep; j'ai également étudié un échantillon de résine d'épicéa provenant des Alpes de Savoie. Voici, pour ces trois produits, les résultats trouvés avec la méthode de dosage que je viens d'indiquer :

1° Un galipot de pin maritime, recristallisé une fois, offrait les caractéristiques suivantes :

Pouvoir rotatoire, au départ	— 59°
Au sommet de la courbe d'isomérisation	+ 3°
Après isomérisation complète	— 45°

J'ai trouvé pour sa composition :

Acide lévopimarique	35 0/0
Acide dextropimarique	30 0/0
Acides sapiniques	35 0/0

2° Un galipot de pin d'Alep, recristallisé une fois, offrait les caractéristiques suivantes :

Pouvoir rotatoire au départ	— 61°
Au sommet de la courbe d'isomérisation	— 12°
Après isomérisation complète	— 90°

J'ai trouvé pour sa composition :

Acide lévopimarique	24 0/0
Acide dextropimarique	0 0/0
Acides sapiniques	76 0/0

Un deuxième échantillon de galipot de pin d'Alep, récolté avec plus de soin, offrait les caractéristiques suivantes :

Pouvoir rotatoire, au départ	— 85°
Au sommet de la courbe d'isomérisation	+ 5°
Après isomérisation complète	— 90°

J'ai trouvé pour sa composition :

Acide lévopimarique	24 0/0
Acide dextropimarique	0 0/0
Acides sapiniques	76 0/0

3° Une résine d'épicéa, récoltée en été, recristallisée deux fois, offrait les caractéristiques suivantes :

Pouvoir rotatoire au départ	— 89°
Au sommet de la courbe d'isomérisation	— 11°
Après isomérisation complète	— 60°

J'ai trouvé pour sa composition :

Acide lévopimarique	42 0/0
Acide dextropimarique	20 0/0
Acides sapiniques	38 0/0

L'intérêt de ce tableau de résultats est de permettre de calculer, par application de la loi de Biot, dans chaque cas, le pouvoir rotatoire moyen de l'ensemble des acides sapiniques, connaissant le pouvoir rotatoire du galipot, celui des acides pimariques et la composition du galipot (voir note (*)).

Un recoupement peut être obtenu en utilisant la remarque suivante : la vitesse d'isomérisation de l'acide lévopimarique est beaucoup plus grande (environ 70 fois plus grande) que celle des acides sapiniques; il s'en suit qu'au sommet de la courbe d'isomérisation l'acide lévopimarique est presque intégralement transformé en acide abiétique tandis que les acides sapiniques sont encore presque intacts; en tenant compte de ces remarques, il est possible de calculer le pouvoir rotatoire moyen des acides sapiniques à partir du sommet de la courbe d'isomérisation.

(*) Note sur l'application de la loi de Biot ,

Soit un mélange homogène de n corps A B C . . . , de pouvoirs rotatoires $[\alpha]_A$, $[\alpha]_B$, $[\alpha]_C$... mélangés dans les proportions pqr ...

Si ces corps sont sans action les uns sur les autres, ils obéissent à la loi de Biot,

c'est-à-dire que le pouvoir rotatoire $[\alpha]_x$ du mélange est une propriété additive des pouvoirs rotatoires des constituants, conformément à l'équation :

$$[\alpha]_x = p [\alpha]_A + q [\alpha]_B + r [\alpha]_C + \dots$$

Application. — Lorsqu'on connaît le pouvoir rotatoire de $(n-1)$ constituants, le pouvoir rotatoire du mélange et la composition $pqr\dots$ de ce dernier, on peut calculer le pouvoir rotatoire inconnu du n^{e} constituant.

Prenons, par exemple, le cas du galipot de pin maritime, soit :

A l'acide lévopimarique, de pouvoir rotatoire -282° ($p = 35/100$);

B l'acide dextropimarique, de pouvoir rotatoire $+60^\circ$ ($q = 30/100$);

C l'ensemble des acides sapiniques, de pouvoir rotatoire α inconnu ($r = 35/100$).

Le pouvoir rotatoire du mélange étant -59° , l'équation de Biot nous donne :

$$-59 = -282 \times \frac{35}{100} + 60 \times \frac{30}{100} + \alpha \times \frac{35}{100}$$

d'où nous tirons $\alpha = +57^\circ$.

Voici les résultats obtenus, en ce qui concerne les acides sapiniques ;

Pouvoirs rotatoires des acides sapiniques calculés :

	à partir du pouvoir rotatoire du galipot	à partir du pouvoir rotatoire au sommet de la courbe d'isomérisation
Galipot de pin maritime .	+ 57°	+ 47°
Galipot de pin d'Alep :		
1 ^{er} échantillon	+ 10°	+ 12°5
2 ^e échantillon	+ 43°5	+ 35°
Résine d'épicéa	+ 45°	+ 39°5

Ces résultats montrent l'existence, dans les produits résineux étudiés, d'acides sapiniques dextrogyres; d'autre part le pouvoir rotatoire moyen de l'ensemble des acides sapiniques se situe en général aux environs de 40° , sauf pour le premier échantillon de galipot de pin d'Alep que j'ai quelques raisons de considérer comme douteux : Il contient de l'acide abiétique qui fausse les résultats. Je montrerai par la suite le parti que j'ai pu tirer de cette remarque en ce qui concerne l'existence dans les gemmes des différents pins d'un même acide sapinique dextrogyre de pouvoir rotatoire $+40^\circ$.

Ayant établi l'existence d'acides sapiniques dextrogyres, j'ai systématiquement essayé de les isoler. Les méthodes de séparation utilisées avant moi reposaient toutes sur la possibilité d'obtenir des savons de soude ou d'ammoniaque cristallisés, en solution aqueuse, peu solubles, avec les acides lévo- et dextro-pimariques; dans les mêmes conditions, les acides sapiniques donnent des savons beaucoup plus solubles, non cristallisables; l'acide abiétique se comporte, à ce point de vue comme un acide sapinique. Cette méthode de séparation permet bien, après un grand nombre de cristallisations des sels de soude d'obtenir des acides pimariques, mais elle ne fournit les acides sapiniques que fortement chargés d'acides pimariques; en effet, il reste toujours des pimariates dans les eaux-mères; en particulier, l'acide lévopimarique s'accroche avec une grande ténacité aux acides sapiniques.

J'ai pensé qu'il serait, par contre, facile d'éliminer l'acide lévopimarique à l'état de sa combinaison quinonique, peu soluble dans l'alcool, et d'obtenir les acides sapiniques exempts d'acide lévopimarique. Voici les résultats obtenus avec les produits résineux étudiés :

1^o *Cas du galipot de pin d'Alep.* — Ce galipot est le plus simple à étudier, car il ne contient pas d'acide dextropimarique; il s'agit donc simplement de séparer la partie sapinique de l'acide lévopimarique : 300 g de ce galipot sont dissous dans 1.200 cm³ d'alcool, et traités à 40° par 25 g de quinone; ce réactif se dissout par simple agitation; par refroidissement à -5° , il précipite une centaine de grammes de combinaison quinonique de l'acide lévopimarique qui est enlevée par essorage; les acides résiniques restés en solution dans l'alcool sont précipités par additions d'eau, et recristallisés plusieurs fois dans l'alcool; la marche des pouvoirs rotatoires au cours d'une telle série de cristallisations a été : $+19^\circ$, $+28^\circ$, $+39^\circ$, $+43^\circ$, $+43^\circ$.

Il convient de noter qu'un galipot n'ayant pas subi de transformation en acide abiétique, c'est-à-dire un galipot provenant d'une gemme très fraîche récoltée dans de bonnes conditions convient particulièrement pour cette opération. Si le galipot contient de l'acide abiétique, ce qui se produit s'il a été stocké longtemps

ou s'il a été récolté dans une forêt clairsemée et ensoleillée, cet acide abiétique se sépare difficilement de la partie sapinique proprement dite; il faut alors recristalliser plusieurs fois le galipot, de façon à ce que le sommet de sa courbe d'isomérisation corresponde à un pouvoir rotatoire de -13° au moins (il m'est arrivé de trouver des valeurs voisines de -25° pour cette caractéristique, dans le cas de galipots « tout venant »).

Cet acide, de pouvoir rotatoire $+43^\circ$, dont le pouvoir rotatoire ne varie plus par cristallisations successives se présente donc comme un corps pur; je lui ai donné dans ma communication orale à la Société Chimique le nom d'*acide dextroalépique* (13). Ayant établi, comme je vais l'exposer, qu'il est le constituant principal, sinon exclusif de la partie sapinique de gemmes variées, je lui donne maintenant le nom d'*acide dextrosapinique* (par analogie avec les dénominations lévopimarique et dextropimarique).

Voici les principaux caractères de l'*acide dextrosapinique* :

Dispersion rotatoire : $[\alpha_D] = +40^\circ,5$; $[\alpha_D] = +47^\circ$; $[\alpha_D] = +77^\circ$.

Forme cristalline : prismes orthorhombiques aplatis identiques à ceux que Dupont a décrit (9) pour son soit-disant acide α -alépique, qui d'ailleurs n'est pas autre chose qu'un mélange d'acide lévopimarique et d'acide dextrosapinique, avec une proportion nettement dominante de ce dernier constituant. A noter que les microcristaux d'acide dextrosapinique sont souvent couchés sur leur face latérale h et apparaissent alors sous l'aspect de plaques rectangulaires.

Point de fusion : 145° .

Masse moléculaire : par acidimétrie, j'ai trouvé une masse moléculaire de 301, qui s'accorde parfaitement avec la formule $C_{20}H_{30}O_2$ (masse moléculaire calculée 302).

Indice de diène à la température ordinaire : nul (différence avec l'acide lévopimarique).

Courbe d'isomérisation : la figure III donne la courbe d'isomérisation obtenue en solution chlorhydrique normale; il convient de noter que cette courbe n'a plus la forme « en cloche »; la question des acides intermédiaires (voir plus haut) ne se pose donc pas. La constante de vitesse k de cette isomérisation, définie par l'équation :

$$\frac{dx}{x} = -k, dt$$

a la valeur $k = 0,008$ pour une solution à 2 0/0 d'acide dextrosapinique dans une solution normale alcoolique d'acide chlorhydrique à la température de 13° .

Le pouvoir rotatoire limite après isomérisation est -90° , parfois -80° , ce qui pourrait être dû à des traces d'acide dextropimarique. Cette isomérisation donne, avec un rendement pratiquement quantitatif l'acide abiétique que j'ai isolé et identifié par ses constantes habituelles.

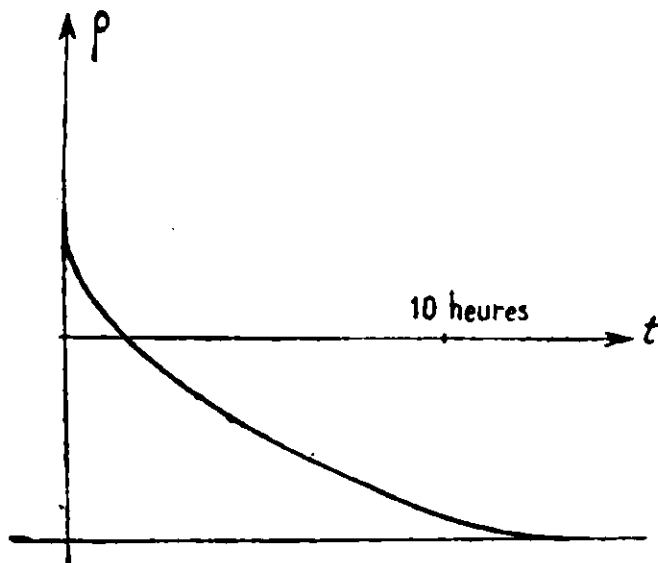


FIG. 3. — Acide dextroalépique ou dextrosapinique.

Diagramme de rayons X : j'ai réalisé le diagramme de poudre du produit; le tableau suivant indique les angles 2θ (θ , angle de Bragg) et les distances interréticulaires correspondantes d .

4θ	d
16°,5 /	10,7 Å
22°,5 /	7,8 —
28°,5 /	6,2 —
32°,25 /	5,5 —
36°,75 /	4,8 —
41°,25 /	4,3 —
47°,25 /	3,8 —
57°,75 /	3,1 —

2° *Cas du galipot de pin maritime.* — L'extraction de la partie sapinique est beaucoup plus compliquée que dans le cas du galipot de pin d'Alep en raison de sa forte teneur (30 0/0) en acide dextropimarique qui se sépare mal des acides sapiniques. Mon premier soin a donc été d'appauvrir ce galipot en acide dextropimarique; à cet effet, je l'ai recristallisé dans l'acétone, solvant dans lequel l'acide dextropimarique est très peu soluble: les parties de tête sont enrichies en acide dextropimarique (35 0/0) et les parties de queues se trouvent appauvries en acide dextropimarique (25 0/0). 300 g de ce dernier produit sont dissous dans 1.500 cm³ d'alcool, et additionnés de 35 g de quinone; le lendemain, la combinaison quinonique de l'acide lévopimarique est enlevée par essorage; les eaux-mères sont traitées comme dans le cas du galipot de pin d'Alep.

J'ai repris plusieurs fois cette séparation; l'expérience la moins bien réussie m'a donné un mélange contenant :

Acide dextropimarique.....	50 0/0
Acide dextrosapinique.....	50 0/0

L'expérience la mieux réussie m'a donné un mélange contenant :

Acide dextropimarique.....	27 0/0
Acide dextrosapinique.....	73 0/0

La teneur de mon produit en acide dextropimarique a d'ailleurs pu être abaissée en le faisant recristalliser dans l'acétone, ce qui donne des queues de cristallisation appauvries en acide dextropimarique.

L'acide dextropimarique souillé de 27 0/0 d'acide dextropimarique avait un pouvoir rotatoire de + 46°, ce qui correspond à + 41° pour l'acide dextrosapinique (calculé par application de la loi de Biot).

Sa masse moléculaire s'accorde avec la formule $C_{20}H_{30}O_2$.

Son indice de diène est nul; il est donc exempt d'acide lévopimarique.

Sa courbe d'isomérisation, obtenue en retranchant la part de pouvoir rotatoire due à l'acide dextropimarique est absolument identique à celle de l'acide dextrosapinique pur; la constante de vitesse k dans les mêmes conditions a la même valeur 0,008.

Enfin et surtout, ce produit donne un diagramme de rayons X identique à celui de l'acide dextrosapinique extrait du galipot de pin d'Alep, ce qui achève d'identifier les deux acides;

3° *Cas de la résine d'épicéa.* — Le mélange d'acides résiniques obtenu par cristallisation de cette résine contient 20 0/0 d'acide dextropimarique et 42 0/0 d'acide lévopimarique. L'acide lévopimarique est précipité à l'état de combinaison quinonique comme précédemment. L'opération conduit à l'acide dextrosapinique, souillé de 27 0/0 d'acide dextropimarique comme dans le cas du galipot de pin maritime; l'identification du produit a été faite de la même façon, y compris à l'aide du diagramme de rayons X.

J'ai donc montré l'existence, dans les trois produits résineux étudiés, d'un même acide sapinique, l'acide dextrosapinique ($[\alpha]_D = + 41^\circ$). J'ai d'autre part calculé plus haut, pour ces mêmes produits, le pouvoir rotatoire moyen de la partie sapinique, et trouvé des résultats voisins de + 40°, exception faite pour le premier échantillon de galipot de pin d'Alep qui est souillé d'acide abiétique. Dès lors, il semble bien que la partie sapinique, que l'on supposait complexe, est en réalité constituée par un seul acide, l'acide dextrosapinique, précédemment décrit.

C'est cette hypothèse, particulièrement séduisante, que je vais essayer de justifier. Dans ce but, je m'appuierai sur les propriétés des courbes d'isomérisation.

J'ai indiqué (fig. III) la courbe d'isomérisation de l'acide dextrosapinique, et j'ai donné la valeur de la constante de vitesse pour une solution à 2 0/0 d'acide résinique dans une solution alcoolique normale d'acide chlorhydrique: $k = 0,008$.

J'ai d'autre part déterminé les mêmes constantes pour l'acide lévopimarique. La préparation de ce corps est des plus délicates; je l'ai préparé par cristallisation des sels de soude, obtention du mélange des acides lévo et dextropimariques, et séparation de ces constituants, conformément à la méthode qu'ont perfectionnés Vesterberg, Dupont, Ruzicka, Kraft (14). J'ai observé d'ailleurs que cette sépara-

tion est beaucoup moins pénible en partant de la résine d'épicéa, qu'en partant du galipot de pin maritime. Cette observation rejoint une remarque de Köhler (15) qui avait trouvé que dans des conditions spéciales — résine d'hiver de l'épicéa — celle-ci est constituée par de l'acide lévopimarique presque pur; même si cette condition n'est pas réalisée, cette résine est, en tout cas, particulièrement riche en acide lévopimarique. Je me propose, du reste, de revenir ultérieurement sur cette préparation.

L'acide lévopimarique ainsi obtenu a comme pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -282^\circ$; sa masse moléculaire déterminée par acidimétrie est conforme à la formule $C_{20}H_{30}O_2$; il fond à 150° ; il se combine molécule à molécule à l'anhydride maléique dans le toluène à la température ordinaire. Traité par l'acide chlorhydrique alcoolique à la température ordinaire, il se transforme très rapidement en acide abiétique; la figure IV donne la courbe d'isomérisation obtenue avec une solution à 20/0 d'acide résinique dans une solution normale alcoolique d'acide chlorhydrique à 13° ; dans ces conditions, la constante de vitesse k de cette isomérisation est :

$$k = 0,7$$

Elle est près de 100 fois plus grande que dans le cas de l'acide dextrosapinique. Il est intéressant de noter que la courbe d'isomérisation n'a pas non plus la forme « en cloche ». A ce propos, on peut remarquer que la « cloche » indiquée par Dupont (16) pour l'acide lévopimarique était extrêmement aplatie. Sur les courbes que j'ai obtenues, l'acide intermédiaire soit-disant pimarabiétique de Dupont n'apparaît pas.

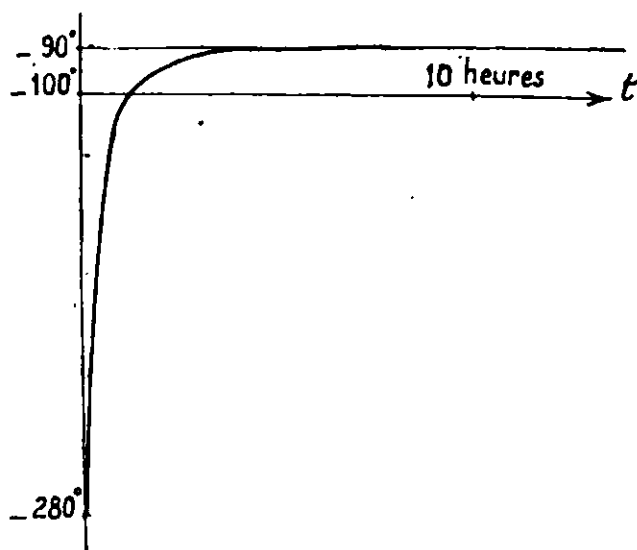


FIG. 4.

J'ai donné plus haut la composition de quelques produits résineux; par exemple, pour le galipot de pin maritime, j'ai indiqué :

Acide lévopimarique	35	0/0
Acide dextropimarique	30	0/0
Acides sapiniques	35	0/0

J'ai, d'autre part, été amené à émettre l'hypothèse que la partie « acides sapiniques » est constituée uniquement par l'acide dextrosapinique. Dans cette hypothèse, j'ai construit graphiquement la courbe théorique d'isomérisation de ce galipot en ajoutant :

1° Les ordonnées de la courbe d'isomérisation de l'acide lévopimarique réduites dans le rapport 35/100;

2° Les ordonnées de la courbe d'isomérisation de l'acide dextrosapinique, réduites dans le rapport 35/100;

3° L'ordonnée $+00 \times \frac{30}{10} = +18^\circ$, qui représente la part de l'acide dextropimarique.

Cette courbe théorique est représentée par la figure V; elle est identique à la courbe d'isomérisation du galipot construite expérimentalement (fig. 1), ce qui vérifie l'hypothèse formulée :

En effet on peut reconstituer le produit naturel en ajoutant en proportions convenables les acides lévopimariques, dextropimarique et dextrosapinique; dans ces conditions, je puis conclure que, dans le galipot de pin maritime, il n'y a pas

d'autre constituant (du moins en quantité décelable par la méthode) que les acides lévopimarique, dextropimarique et dextrosapinique.

En comparant de la même manière les courbes d'isomérisation théorique et expérimentale du galipot d'Alep et de la résine d'épicéa, j'ai été amené à la même conclusion.

Il convient d'ailleurs de noter que le galipot de pin d'Alep est plus simple que les autres puisqu'il ne contient pas d'acide dextropimarique.

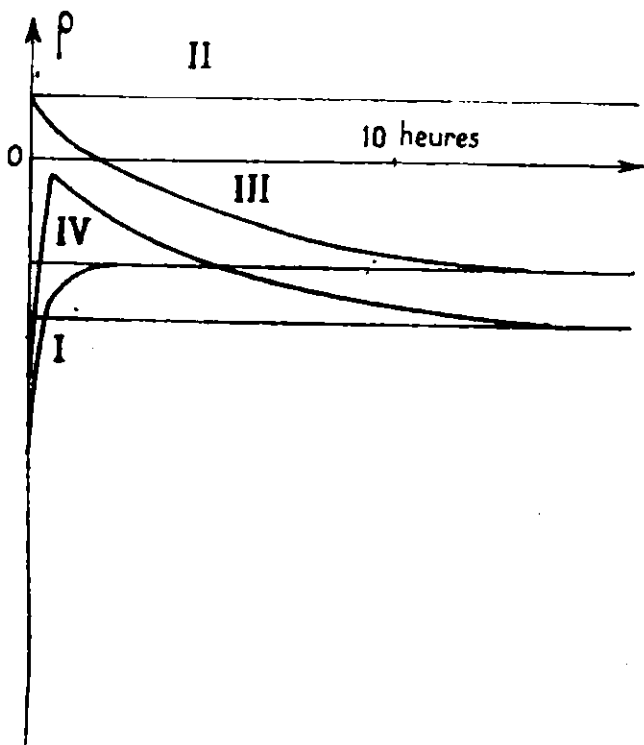


FIG. 5. — Construction de la courbe théorique d'isomérisation du galipot de pin maritime.

N° 1. — Acide lévopimarique (rapport $\frac{35}{100}$)

N° 2. — Acide dextropimarique (rapport $\frac{30}{100}$)

N° 3. — Acide dextrosapinique (rapport $\frac{35}{100}$)

N° 4. — Somme des ordonnées des courbes précédentes.

Conclusions.

En étudiant trois produits résineux : le galipot de pin maritime, le galipot de pin d'Alep, la résine d'épicéa, j'ai pu montrer :

1° Que tous trois contiennent le même acide sapinique, que j'ai dénommé *acide dextrosapinique*.

Ce corps ($[\alpha]_D = +41^\circ$) est un isomère de l'acide abiétique, et répond par conséquent à la formule $C_{20}H_{30}O_2$. Je lui ai attribué la formule développée IV que je justifierai dans une prochaine communication;

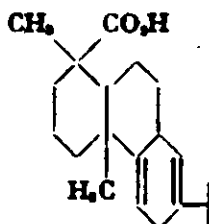
2° Que, pour ces trois produits, la partie sapinique est constituée exclusivement par cet acide dextrosapinique.

Il s'en suit que le nombre des acides résiniques qui constituent les produits résineux étudiés est égal à trois; nous sommes loin des quarante-cinq acides de Tschirch.

Je pense que la plupart des gemmes de pin sont également constituées par les trois mêmes acides primaires, l'acide lévopimarique, l'acide dextropimarique et l'acide dextrosapinique. Cette supposition est étayée par le fait que la plupart des galipots de pin ont des courbes d'isomérisation « en cloche » très semblables.

J'ai indiqué, pour l'acide dextrosapinique, qui se trouve ainsi préparé pour la première fois, un mode d'obtention très simple; pour l'avoir à l'état de grande pureté, il suffit de partir du galipot d'Alep qui a l'avantage d'être exempt d'acide dextropimarique.

Les événements ne m'ont malheureusement pas permis de me procurer une gamme étendue de produits résineux, mais je me propose, dès que les circonstances me le permettront, de vérifier la séduisante hypothèse que j'ai été amené à formuler sur le nombre très restreint d'acides primaires bien définis qui constituent les gemmes de pin.



IV. Acide dextrosapinique.

(1) *Produits d'oxydation des acides résiniques.* DUPONT et DUBOUE, *Bull. Inst. Pin.*, 1038, p. 205. — (2) *Structure de l'acide dextropimarique.* RUZICKA et COLLABORATEURS, *Helv.*, 1940, 23, 124. — (3) *Structure de l'acide lévopimarique.* ARBUSOV, *Zentralblatt*, 1942, 2, 892 et 893. — (4) *Structure de l'acide abiétique.* FIESER et CAMPBELL, *Am. Chem. Soc.*, 1938, 60, 163. — (5) *Structure de l'acide abiétique.* RUZICKA et COLLABORATEURS, *Helv.*, 1940, 23, 341 et 355; *Helv.*, 1941, 24, 492. — (6) *Constituants de l'acide pimarique.* DUPONT, *Bull. Soc. Chim.*, [4], 1921, 29, 726. — (7) *Dosage des acides pimariques.* DUPONT, *Bull. Soc. Chim.*, [4], 1924, 35, 895. — (8) *L'acide alépique.* DUPONT et DESALBRES, *Bull. Soc. Chim.*, [4], 1924, 35, 890. — (9) *L'acide pimariabétique et l'acide alépabétique.* DUPONT, *Bull. Soc. Chim.*, [4], 1921, 29, 727; *Bull. Soc. Chim.*, [4], 1924, 35, 884. — (10) *Obtention d'un acide sapinique.* KRAFT, *Ann.*, 1935, 520, 133; *Ann.*, 1936, 524, 1. — (11) *Combinaisons maléiques des acides résiniques.* RUZICKA et COLLABORATEURS, *Helv.*, 1937, 20, 1546. — (12) *Dosage de l'acide dextropimari ue.* SANDERMANN, *Ber.*, 1942, 75, 174. — (13) *Acide dextroalépique.* LOMBARD, *Bull. Soc. Chim.*, [5], 1944, 11, 201. — (14) *Préparation de l'acide lévopimarique.* VESTERBERG, *Ber.*, 1887, 20, 3248; DUPONT, *Bull. Soc. Chim.*, [4], 1921, 29, 723; RUZICKA et COLLABORATEURS, *Helv.*, 1937, 20, 1547; KRAFT, *Ann.*, 1935, 520, 136. — (15) *Etude de la résine d'épicéa.* KLASON et KOHLER, *J. Prakt. Chem.*, [2], 1906, 73, 337; KOHLER, *J. Prakt. Chem.*, [2], 1912, 35, 523 et suivantes, et notamment 544. — (16) *Isomérisation de l'acide lévopimarique en acide abiétique.* DUPONT, [4], 1924, 35, 1229.

NOTA. — Les principaux travaux de Dupont auxquels j'ai fait allusion sont résumés dans une conférence qu'il a faite devant la Société chimique de France. DUPONT, *Bull. Soc. Chim.*, [4], 1924, 35, 1209 à 1270.

N° 61. — Dissociation du bicarbonate de sodium on présence de sodium; par Lucienne LAGARDE (4.9.44.)

Pour démontrer la dissociation du bicarbonate de sodium, dès la température ordinaire, on élimine l'un des produits de la réaction, l'eau, par le sodium qui remplace sa vapeur par de l'hydrogène. La dissociation devient alors une *décomposition*.

On constate ainsi que la décomposition de ce sel, et par suite sa dissociation, se produit dès 18°; les deux gaz dégagés, hydrogène et gaz carbonique, sont absorbés lentement par le sodium et son oxyde et la pression gazeuse dans le tube laboratoire passe par un maximum.

La stabilité du bicarbonate de sodium dès la température ordinaire est une question controversée, et n'a pas été mise en évidence par les différents auteurs qui l'ont étudiée. La plupart pensent que le sel est parfaitement stable à froid [Lescœur (1), Dyer (2), North et Blakey (3), Dubovitz (4).

Gautier (5) et Caven et Sand (6)] croient que la dissociation doit se produire dès la température ordinaire, mais ils n'ont apporté aucune preuve de cette affirmation.

Pour démontrer l'altération de ce sel à 18°, si vraiment ce phénomène existe, il y a intérêt à éviter sa réversibilité, c'est-à-dire à déterminer une *décomposition* au lieu d'une *dissociation*. On peut arriver à ce résultat en produisant la transformation du bicarbonate de sodium en sel neutre en présence de corps absorbant l'un des produits formés au cours de la dissociation, soit l'eau, soit le gaz carbonique.

Le premier de ces produits est facilement absorbé par un desséchant énergique. C'est la méthode que j'ai déjà employée (7). Mais on peut encore utiliser le sodium qui absorbe l'eau et remplace sa vapeur par de l'hydrogène: ce sont les expériences ainsi réalisées qui font l'objet du présent mémoire.

On suit aisément la décomposition en mesurant la pression du composé gazeux qui n'est pas éliminé.

Avant de réaliser les expériences, on vérifie avec le plus grand soin la pureté des sels employés, et un essai témoin permet de constater que, dans le vide, le sodium seul ne donne pratiquement pas de dégagement gazeux.

En opérant à une température de 18°, et en faisant au préalable un vide poussé dans un tube contenant deux nacelles, l'une de CO_2NaH , l'autre de sodium, on

constate après quelques jours une augmentation de pression appréciable et décelable avec un manomètre à mercure ordinaire mis en communication avec le tube. Le débit gazeux assez rapide les premiers jours diminue ensuite, l'ascension de mercure dans le manomètre étant plus lente.

Les tableaux I et II donnent, à titre d'exemple, parmi de nombreuses mesures, celles qui ont été faites, l'une avec CO_2NaH R. P. Poulenc, l'autre avec ce même sel calciné et reprecipité par CO_2 .

TABLEAU I.

0 g 2040 de CO_2NaH R. P. Poulenc.

Température	Nombre de jours	Pression en mm de mercure	Variation de pression en 24 heures
15°.4	0	0	
	0,083	0,40	
	0,88	2,90	
	1	5,70	5,70
	8	6,20	0,50
	7	14,50	2,1
	11	22,00	2,1
15°.5	14	27,80	1,5
	18	30,15	0,71
15°.5	22	32,80	0,54
15°.7	27	33,60	0,26
15°.6	32	34,55	0,19
	39	34,85	0,04
	41	34,95	0,06
	48	35,10	0,07

TABLEAU II.

0 g 3012 CO_2NaH reprecipité.

Température	Nombre de jours	Pression en mm de mercure	Variation de pression en 24 heures
18°.1	0	0	
	1	0,80	0,80
	2	1,15	0,35
	4	1,95	0,40
	5	4,10	2,15
	6	6,85	2,75
17°.9	7	11,00	4,15
	8	14,85	3,85
18°.1	9	17,80	3,45
	11	22,90	2,55
18°.2	18	26,80	1,95
17°.9	15	28,40	0,85
17°.7	18	31,15	0,91
17°.5	20	32,20	0,58
17°.8	26	33,80	0,27
17°.2	35	34,50	0,08
17°	48	35,00	0,06
16°	84	35,25	0,02
16°	128	35,80	0,00

On voit ainsi qu'en 10 jours la pression dépasse 20 mm de mercure et continue à croître: après 45 jours elle est voisine de 35 mm.

Mais en poursuivant longtemps ces expériences on décèle un phénomène inattendu: la pression croît de plus en plus lentement, passe par un maximum, puis décroît. Comment expliquer cette diminution de pression?

L'oxyde de sodium formé par action de l'eau:



absorbe le gaz carbonique dégagé pour former du carbonate neutre de sodium (8); la pression doit donc diminuer. De ce fait, au début l'absorption du gaz ne peut être que très lente car il y a peu d'oxyde de sodium. La diminution de pression s'expliquerait donc ainsi.

Mais l'absorption du gaz carbonique ne rend pas compte de tout. En effet la pression gazeuse semble tendre vers zéro (elle est seulement de 2 à 3 mm de mercure après deux ans environ).

Il faut donc admettre que non seulement le gaz carbonique est fixé par le contenu de la nacelle (Na_2O et peut-être Na) mais que l'hydrogène lui-même est absorbé. On sait déjà que ce métal chauffé vers 200° s'unit à l'hydrogène. Peut-être la réaction est-elle susceptible de se réaliser à froid? Ce fait était à vérifier.

Dans ce but j'ai d'abord essayé de la provoquer à la température de 50° . Dans un tube à réaction contenant du sodium et de l'hydrogène sous une pression de 20 mm de mercure, l'absorption du gaz est lente mais très nette (la pression décroît de 5 mm en 25 jours). J'ai alors recherché si dès la température ordinaire ce même phénomène était observable. L'absorption s'est en effet manifestée, mais elle est encore plus lente et il faut prolonger très longtemps l'expérience pour la rendre perceptible (en 25 jours la pression diminue seulement de 0,25 mm).

S'agit-il d'une absorption par le sodium (formation de HNa) ou d'une action sur l'oxyde de sodium (production de $\text{HONa} + \text{HNa}$)? Ce sujet, qui paraît complexe et d'une expérimentation difficile, fera l'objet d'une étude ultérieure, mais on peut remarquer que l'existence d'un maximum de la pression semble favorable à la deuxième hypothèse.

Lorsque la pression gazeuse se fixe ainsi à une petite valeur, la décomposition semble très faible. Elle doit cependant se poursuivre. On peut même s'attendre à ce qu'elle soit relativement rapide puisque, la pression restant minime, la diffusion de la vapeur d'eau n'est presque plus gênée par les autres gaz, ce qui facilite l'action du sodium et éventuellement de son oxyde pour provoquer la décomposition du bicarbonate.

Ainsi la décomposition qui, en apparence, semble s'arrêter (à ne considérer que les indications fournies par le manomètre), doit au contraire être plus active. Cette conclusion ressort des constatations suivantes :

Un tube laboratoire d'une capacité de 27 cm^3 contenait 300,3 mg de bicarbonate de sodium, qui, transformé intégralement en carbonate neutre pourrait perdre en poids 111,0 mg. La pression maximum, mesurée dans l'appareil et atteinte en 40 jours, était de 60,8 mm de mercure. Ces données (volume, pression, température) permettent de déterminer la quantité de sel décomposé à ce moment : on trouve ainsi 7,9 mg ou encore 2,7 0/0 du produit total (on suppose que CO_2 et H_2 sont en quantités équimoléculaires). Mais après 365 jours, la pression n'était plus que de 40 mm, et au bout de 2 ans, de 3 mm de mercure. Après 3 ans, la pression conservait cette dernière valeur. Le tube est alors cassé, on pèse la nacelle qui accuse une perte de poids de 16,3 mg, ce qui équivaut à 14,7 0/0 de sel décomposé, soit plus de cinq fois la quantité correspondant au volume des gaz dégagés au moment du maximum, gaz réabsorbés en presque totalité ensuite. En se plaçant dans les conditions les plus défavorables, c'est-à-dire en supposant que la pression maximum atteinte est due uniquement à de l'hydrogène, le gaz carbonique étant entièrement absorbé, il y aurait alors, au moment où le maximum de pression est atteint, 5,4 0/0 de sel décomposé, soit seulement le tiers de ce que l'on trouve en fin d'expérience. Je suppose ici que la quantité d'hydrogène absorbée par le sodium en 40 jours est négligeable, cette absorption étant un phénomène extrêmement lent comme on l'a vu plus haut. Ces conclusions ont été confirmées par une autre expérience en tous points semblable à la précédente. On peut conclure que, malgré les apparences, la décomposition se poursuit toujours, la vitesse de réabsorption des gaz étant égale, au moment où le manomètre ne varie plus, à celle de leur décomposition.

Ainsi, en présence de sodium, la décomposition du bicarbonate de sodium se produit dès 18° , et du même coup, ce fait démontre la dissociation de ce sel à la même température. Les phénomènes constatés en présence du métal alcalin présentent les caractères particuliers suivants, qui ne se produisaient pas avec l'anhydride phosphorique :

Absorption des deux gaz dégagés;

Obtention d'un maximum dans la pression gazeuse;

Existence d'un état d'équilibre entre l'émission des gaz et leur élimination, ce qui donne l'apparence trompeuse d'un arrêt de la décomposition pendant la période finale, où la pression tombe à une valeur fixe, d'ailleurs très faible.

(1) LESCEUR, *Annales de Chimie Physique*, 1892, 25, 423. — (2) DYER, *Pharmaceutical Journal and Pharmacist*, 1899, 62, 96. — (3) NORTH et BLAKEY, *Journal of the Chemical Industry*, 1905, 84, 396. — (4) DUBOVITZ, *Seife*, 1921, 7, 351. — (5) GAUTIER, *C. R.*, 1870, 23, 276. — (6) CAVEN et SAND, *Journal Chemical Society*, 1911, 99, 1353 et 1914, 106, 2763. — (7) CORRIERAS, LAGARDE et TIAN, *C. R. des travaux de la Faculté des Sciences de Marseille*, [1], t. 1, fascicule 1. — (8) PASCAL, *Traité de chimie minérale*, 1934, 6, [1], 399.

N° 62. — **Obtention de quelques sels cuivriques (suite) ;**
par Raymond LAUTIE (15.9.44.)

Préparation de sulfate cuivrique à partir du cuivre massif et du gaz sulfureux, en utilisant une oxydation électrochimique intermédiaire. Préparation d'hydrates cuivriques colloïdaux.

Le soufre existe à l'état natif, plus ou moins mélangé intimement à des gypses et des sables, provenant de l'activité ancienne ou actuelle des volcans. Mais on le trouve surtout à l'état de combinaisons dont les principales sont : les sulfures souvent complexes, les sulfates et les dérivés organosulfurés. Tous ces composés peuvent servir de point de départ à la fabrication du sulfate de cuivre et du soufre.

Le grillage à l'air des sulfures fournit du gaz sulfureux, mélangé à de l'azote, du gaz carbonique, de la vapeur d'eau et autres impuretés plus ou moins importantes. Le gaz sulfureux peut être retenu par des lessives alcalines, le lait de chaux (sulfites) ou par une solution de chlorure cuivrique, de préférence tiède. Il y a alors réduction du sel cuivrique en chlorure cuivreux, avec formation d'acides chlorhydrique et sulfurique. L'anhydride sulfureux n'est vraiment bien retenu que par un barbotage lent de fines bulles gazeuses à travers une solution à plus de 80 g de chlorure cuivrique au litre et portée à plus de 50°. La présence d'azote et parfois d'autres gaz peu solubles, fait que, malgré le réglage soigné du débit gazeux, une quantité importante d'acide chlorhydrique hydraté est entraînée. On empêche ou du moins, on freine ce départ, par addition convenable de cuivre et d'air qui permet la régénération du chlorure cuivrique dont le rôle est alors celui d'un catalyseur en phase homogène (1, 2, 3, 4). Dans les deux cas, on fabrique en définitive de l'acide sulfurique et, si on ajoute du cuivre (1,2) du sulfate cuivrique. Si l'on ne recherche que cette dernière production fort utile pour l'agriculture, on peut mettre dans l'absorbant, non pas une liqueur de chlorure cuivrique, mais plus simplement de l'eau et de l'hydrate cuivreux ou cuivrique provenant d'électrolyses appropriées (1,3). Ces électrolyses sont conduites avec des anodes en cuivre (la cathode pouvant être quelconque) et des bains sensiblement neutres de sels alcalins ou alcalinoterreux (chlorures, bromures, sulfates, nitrates, nitrites, acétates, fluosilicates). Au point de vue du rendement pratique, de l'économie de l'énergie électrique et de la durée de conservation des bains, le choix se porte immédiatement sur le chlorure de sodium, de potassium ou de calcium (1). On arrive alors à un précipité jaune brun d'hydrate cuivreux colloïdal. Dans le cas des sulfates, nitrates, nitrites, acétates et fluorosilicates, on atteint l'hydrate cuivrique colloïdal (1). Avec les nitrates, nitrites et acétates, le bain ne se conserve pas (1). Nitrites et nitrates tendent à se réduire en ammoniacale plus ou moins rapidement suivant la nature physique et chimique de la cathode. Cette destruction a été mise en lumière par les recherches de Luckow et celles de Vorimann. Elles ont conduit ce dernier savant à une méthode d'électroanalyse quantitative des nitrates, sous certaines conditions. Dans quelques cas, on passe par le composé intermédiaire qu'est l'azotite et qu'on peut isoler en quantité plus ou moins importante (Tommasi, 1898). Quoi qu'il en soit du mécanisme complexe de ces réductions, l'utilisation des nitrites et des nitrates n'est pas recommandable à cause du voltage nécessaire et de la destruction de l'électrolyte. On tend vers une solution ammoniacale qui ne permet pas de recueillir l'hydrate cuivrique puisqu'il est solubilisé ou réduit à la cathode. Les acétates conviennent encore moins parce qu'ils se détruisent plus rapidement en aldéhyde et alcool éthylique, qu'ils sont d'un prix élevé et qu'ils consomment beaucoup plus d'énergie électrique.

Dans toutes les électrolyses précitées, les hydrates cuivreux ou cuivriques sont colloïdaux et envahissants (1). Ils sont difficiles à laver et retiennent des quantités variables d'eau et même d'électrolytes, formant alors des complexes très mal définis. Par vieillissement ou injection d'anhydride carbonique, ils se tassent et perdent peu à peu le pouvoir de se maintenir un temps appréciable en suspension. Ils s'épurent par filtration d'autant plus vite qu'ils sont plus vieux. A la suite de nombreux lavages, surtout à chaud, on arrive à éliminer en grosse partie l'électrolyte du bain mais pas totalement, ce qui prouve l'existence de complexes assez solides. Par compression puissante, dépassant 100 kg par cm², on détruit le colloïde qui tend vers le cristalloïde incapable de former une suspension d'une certaine durée.

Les bouillies cupriques utilisées en viticulture sont en fait, un hydrate cuivrique complexe colloïdal qui reste en suspension pendant un temps suffisant pour permettre le travail de sulfatage. Ceci conduit à envisager l'utilisation directe des hydrates de cuivre obtenus par d'autres voies, dans le but de se passer de l'acide sulfurique, réalisant ainsi un avantage économique d'un haut intérêt. Les hydrates cuivreux et cuivriques précédents, mis en suspension, sans corps auxiliaire, dans de l'eau ordinaire, y demeurent plus ou moins longtemps. Dans les cas favorables d'une durée pratique, leur activité toxique vis-à-vis du mildiou s'avère inconstante, souvent insuffisante. La bouillie classique leur est toujours supérieure. Il semble

que les hydrates cuivreux et cuivriques sont d'autant moins immédiatement actifs qu'ils sont plus vieux. *Le colloïde naissant, au début de son évolution dans la liqueur qui l'a produit*, a donc des propriétés différentes du suspensoïde ultérieur par lequel on essaie de le remplacer. A noter que les deux oxydes de cuivre chauffés au-dessus de 100°, n'ont aucun effet notable immédiat sur le mildiou. Comme les hydrates, on peut cependant les activer considérablement et surtout les rendre plus réguliers dans leurs effets, en leur ajoutant diverses impuretés qui accroissent, entre autre, la durée de suspension en solution et le pouvoir adhésif. Ces résultats font l'objet d'un autre mémoire.

Dans le bac absorbeur, contenant l'eau et les hydrates cuivreux ou cuivriques électrolytiques, maintenu de préférence, au-dessus de 50°, on fait barboter lentement un mélange d'air et de gaz sulfureux, à raison d'un volume de ce dernier pour au moins cinq volumes du premier. Le brassage étant assuré par le courant gazeux, la solution se sature en sulfate cuivrique, qu'elle abandonne en beaux cristaux par refroidissement. Cette méthode de préparation présente divers avantages sur la méthode classique. En effet, elle évite la transformation du cuivre brut en grenailles spongieuses par jet du métal fondu dans l'eau et supprime ainsi les fours à charbon ou à mazout. Elle remplace les grandes tours d'oxydation du cuivre (nécessairement en plomb parce qu'il y circule des solutions acides chaudes) par un bac d'électrolyse en bois ou en ciment, d'un long usage et de bas prix. Elle fait appel à l'énergie électrique, plus pratique et moins coûteuse que l'énergie calorifique. Elle utilise directement le gaz sulfureux et ainsi évite la fabrication et la manipulation délicate de l'acide sulfurique. Elle rend donc la fabrication du sulfate de cuivre moins onéreuse, plus simple, plus commode et mieux adaptée aux richesses du pays. A noter que dans le bac, on peut ajouter au préalable des corps auxiliaires, tels que les sels ammoniacaux, pour obtenir directement des dérivés cupriques complexes d'une plus grande nocivité.

Cas de l'acide sulfhydrique. — L'hydrogène sulfuré est souvent le résidu gazeux gênant d'opérations industrielles importantes. En particulier, la distillation des lignites français en dégage des quantités notables. Après retenue des goudrons, huiles et essences, le gaz est riche en acide sulfhydrique absorbable par divers produits (amines, phénolates alcalins, sels alcalins d'aminoacides, phosphates alcalins, etc.). Le sulfate cuivrique capte aussi ce gaz en précipitant sous forme de sulfure cuivrique et en libérant de l'acide sulfurique qui ne réagit pas sur le précipité. Ce dernier, après filtration, lavages et chauffage dans un courant d'air, régénère totalement le sulfate cuivrique. En définitive, cette méthode permet d'obtenir avec simplicité de l'acide sulfurique à partir de l'air et de l'hydrogène sulfuré. Le sulfate cuivrique joue en somme un rôle de catalyseur de seconde espèce. Au contraire, en chauffant le sulfure cuivrique, à l'abri de l'air, on le dissocie en sulfure cuivreux et soufre qui distille. Le sulfure cuivreux réduit une solution chaude de chlorure cuivrique en soufre colloïdal et chlorure cuivreux qu'il est plus prudent de solubiliser par addition préalable de chlorures alcalins. Par injection d'air, on régénère totalement et au fur et à mesure, le chlorure cuivrique qui se comporte alors comme un catalyseur de première espèce. L'oxychlorure de cuivre hydraté précipité est éliminé par addition de l'acide sulfurique de la première opération. Tout compte fait, on a un précipité de soufre qui s'est lentement rassemblé et par conséquent, par l'intermédiaire des sels de cuivre, on a extrait le soufre, de l'hydrogène sulfuré. Il ne paraît pas intéressant de remplacer la solution absorbante de sulfate cuivrique par celle de chlorure cuivrique parce que l'acide chlorhydrique libéré est entraîné mécaniquement par le courant gazeux et risque d'être perdu. On peut encore retenir le gaz sulfhydrique plus simplement en le mettant en présence d'eau et d'hydrate cuivreux ou cuivrique électrolytiques. Les sulfures de cuivre formés seront oxydés par chauffage à l'air et ainsi transformés en sulfate de cuivre ou bien traités suivant la technique précédente pour isoler le soufre.

Comme les oxydes de cuivre naturels ou synthétiques, les sulfures cuivreux et cuivriques naturels, même très finement réduits en poudre impalpable et maintenus artificiellement en suspension dans l'eau, sont nettement moins toxiques pour la mildew que les sulfures de cuivre utilisés à l'état naissant dans leur solution mère. Sur cette remarque, Hugonnet et Laurens ont fondé une excellente bouillie à double effet. Ils ajoutent à la solution de sulfate cuivrique une quantité déterminée de polysulfures alcalins. Dans ces conditions d'acidité, il se forme du sulfure cuivrique colloïdal naissant et du soufre colloïdal naissant, si ténu qu'il passe à travers le papier filtre. Le premier corps s'avère efficace contre le mildiou et le second contre l'oidium. D'un même coup, on effectue en réalité deux opérations et dans les meilleures conditions. Les deux produits ainsi engendrés sont considérablement plus actifs que les produits naturels. En partant d'une solution à 3 kg de sulfate de cuivre pentahydraté pour 100 litres d'eau, qu'on précipite exactement par des polysulfures alcalins ou alcalinoterreux, on obtient une solution colloïdale qu'on pulvérise immédiatement sur des feuilles de vigne. Après évaporation à la tempé-

nature ordinaire, on trouve sur celles-ci des taches pulvérulentes de soufre et de sulfure de cuivre qui bleuissent vite à l'air par oxydation en sulfate cuivrique à l'état naissant qui est l'état du maximum de réactivité. Cette bouillie peut encore être renforcée (Lautié) par addition de chaux (ou de carbonate de sodium) et de sulfate d'ammonium. Pour un traitement moyen de la vigne, pour 100 litres deau, on emploie 2,500 kg de sulfate de cuivre pentahydraté, 1 kg de polysulfure alcalin, 0,900 kg de chaux (ou 0,7 kg de carbonate de sodium) et 0,200 kg de sulfate d'ammonium. Pour un traitement d'entretien, on descend à 1,500 kg, 0,600 kg, 0,300 kg, 0,200 kg, 0,500 kg. De telles bouillies s'avèrent plus actives et plus adhésives. On observe une plus grande vigueur du feuillage et un poids plus élevé de fruits.

Nitrate de culture. — L'ammoniac brûle avec explosion dans l'oxygène pour donner de l'eau et de l'azote. Dans l'air, la combustion devient plus difficile à cause de la masse d'azote à chauffer. Il faut même préalablement élever sa température. Cependant, un mélange gazeux à 10 0/0 d'ammoniac passant sur du platine porté au rouge s'oxyde moins énergiquement en bioxyde d'azote et eau (Kukimann, 1838; Oswald, 1907). Cette réaction fondamentale pour la fabrication de l'acide nitrique est assez délicate. La dilution par l'air, nécessaire pour éviter les explosions, rend pénible la transformation intégrale en acide nitrique à cause du rendement d'oxydation trop faible, de l'encombrement des appareils et de la trop grande dilution de l'acide engendré. Ne pouvant employer l'oxygène pur, on peut penser à le diluer non plus dans l'azote inerte, mais dans un gaz actif, par exemple un oxyde d'azote facile à produire et à régénérer. Parmi ceux-ci, le peroxyde d'azote paraît le plus pratique. On l'obtient par destruction à chaud d'acide nitrique en peroxyde d'azote, oxygène et eau, en présence d'oxyde ferrique sous sa forme « fer oligiste » qui est un catalyseur remarquablement stable. Après condensation de l'excès d'acide, le mélange gazeux porté à 600°, donne intégralement un mélange incolore de bioxyde et d'oxygène, le premier gaz diluant le second au cours de l'oxydation de l'ammoniac introduit en quantité théorique (avant le passage sur le catalyseur au platine) et qui le transforme en eau et bioxyde d'azote. Dans de telles conditions, la réaction ménagée est complète et sans danger. Le mélange obtenu, après oxydation par addition d'oxygène qui conduit au peroxyde d'azote, sert à fabriquer directement l'acide nitrique. Il est donc facile de réaliser par oxydation de l'ammoniac un cycle fermé de production d'acide de premier jet plus concentré que l'acide quadrihydraté de la méthode classique et ce avec un encombrement réduit des appareils. Si pendant la seconde oxydation, on ajoute du cuivre, il se trouve intégralement transformé en nitrate cuivrique; les sulfures donnent alors le sulfate cuivrique.

Conclusions. — a) On peut obtenir directement du sulfate de cuivre à partir du gaz sulfureux et du cuivre massif brut par une oxydation électrochimique du métal suivie d'une fixation de l'anhydride sulfureux sur l'oxyde cuivreux en milieu oxydant (air);

b) On peut extraire le soufre de l'hydrogène sulfuré par catalyse aux sels de cuivre;

c) Les bouillies cupriques contre le mildiou sont d'autant plus efficaces qu'elles contiennent des hydrates de cuivre colloïdaux plus proches de l'état naissant ou qui ont moins vieilli et évolué vers les suspensions microcristallines. Ceci explique en partie les insuccès parfois rencontrés avec les diverses pâtes d'hydrates de cuivre (3). La différence est surtout grande lorsqu'il faut enrayer rapidement une invasion de mildiou. En effet, ces dernières ne manifestent que trop lentement leur toxicité et ne se fixent pas assez fortement sur les feuilles. L'expérience montre qu'à poids égal de cuivre, les bouillies au sulfate cuivrique, au chlorure cuivrique et à l'acétate cuivrique sont équivalentes au point de vue de l'efficacité. Celles au formiate cuivrique semblent un peu plus toxiques comme si la présence du radical formique renforçait celle du complexe cuivrique. Pour qu'elles deviennent vraiment intéressantes, il faudrait réussir une fabrication à bon marché de l'acide formique, par exemple à partir des lignites.

(1) Raymond LAUTIE, B. S. C., 1939, 6, 1243. — (2) R. et S. LAUTIE, B. S. C., 1940, 7, 717. — (3) Raymond LAUTIE, B. S. C., 1944. — (4) Raymond LAUTIE, B. S. C., 1938, 5, 1550.

N° 63. — Relation critique et association moléculaire (suite); par Raymond LAUTIE (20.9.44.)

Ni le quotient de la température critique absolue par la pression critique, ni le volume moléculaire critique ne sont rigoureusement additifs. Mais le coefficient critique de Guye est fonction linéaire de ce volume, ce qui permet soit de calculer une des trois variables, soit de déceler la polymérisation.

Je conserve les notations et la numérotation des formules du mémoire antérieur (1)...

...On peut chercher à simplifier la relation [3] reliant $R_c = \frac{P_c \cdot V_c}{T_c}$ à la température critique absolue T_c . J'ai montré (2) que, dans une série de corps carbonés directement homologues et normaux, on a :

$$[7] \quad T_c^\circ = 20500 \cdot n + b$$

Seule, la constante (b) caractérise la série. Donc, dans tous ces cas, la constante critique R_c est une fonction du nombre (n) d'atomes de carbone :

$$[8] \quad R_c = \frac{an + b}{cn + d}$$

où les coefficients (a) et (c) ne dépendent pas du corps organique normal et où les constantes (b) et (d) tiennent compte des particularités chimiques, des liaisons, des isoméries, etc.

Mais il est beaucoup plus intéressant d'obtenir une relation plus générale que cette dernière et plus commode que [3]. Pour réaliser ce but, je porte en ordonnées les coefficients critiques de Guye T_c/P_c , et en abscisses, les volumes moléculaires critiques $V_c = M/D_c$, de liquides normaux. Je constate que les points représentatifs se groupent sensiblement sur une droite. Contrairement aux équations d'état des gaz, telles que celles de Van der Waals, de Clausius, de Diéteriçl, de Wohl, etc., cette droite ne passe pas par l'origine. Ce résultat est en accord avec la relation [3]. L'ensemble des faits est assez bien représenté actuellement par la formule suivante, avec P_c en atmosphères :

$$[9] \quad \frac{T_c}{P_c} = 0,04851 \cdot V_c - 0,63$$

Je l'ai soumise à de nombreuses vérifications. Le coefficient critique de Guye a varié de 2 à 25; la température absolue de 5° à 700°; la pression de 0 à 220 atmosphères; le volume critique moléculaire de 2 à près de 500. J'ai pris les liquides normaux les plus différents : gaz nobles monoatomiques, corps minéraux, carbures d'hydrogène, etc. Les faibles écarts observés tiennent surtout aux imprécisions qui régnent encore surtout sur la pression critique et sur la densité critique. Le tableau qui suit montre la valeur de [9] :

Tc/Pc	He	NO	H ₂	O ₂	A	N ₂	CO	CO ₂
Calc ...	2,25	2,50	2,60	3,10	3,11	3,73	3,81	4,16
Expé ..	2,80	2,75	2,59	3,10	3,14	3,76	3,83	4,16
Tc/Pc .	CH ₄	N ₂ O	Kr	C ₂ H ₂	PH ₃	Xe	C ₂ H ₆	SO ₂
Calc ...	4,21	4,25	4,72	4,95	4,95	4,95	5,27	5,47
Expé ..	4,16	4,31	4,89	4,97	5,06	4,97	5,55	5,53
Tc/Pc .	Cl ₂	C ₂ H ₄	CH ₃ SH	C ₂ H ₅ Cl	C ₂ H ₄	C ₂ H ₅ F	(C ₂ H ₅) ₂ O	iso C ₄ H ₁₀
Calc ...	5,48	6,28	6,60	8,85	11,81	12,54	13,11	14,28
Expé ..	5,47	6,25	6,58	8,85	11,77	12,54	18,15	14,04
Tc/Pc .	n C ₄ H ₁₀	C ₂ H ₅ Br	C ₂ H ₅ I	SnCl ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₆	C ₂ H ₆	C ₂ H ₆
Calc ...	14,33	15,02	16,31	16,31	17,21	20,06	23,07	
Expé ..	14,25	15,02	16,16	16,10	17,21	20,14	28,13	

Je ne doute pas que ces valeurs se modifient un peu et même que les deux constantes de [9] changent légèrement quand les données critiques seront mieux connues. Ces améliorations ne transformeront pas les conclusions générales de ce travail.

Les corps associés (eau, alcool éthylique, acide acétique) se placent nettement au-dessus de la droite précédente. Par contre, les corps dissociés (chlorure de phosphonium) se situent au-dessous.

Tc/Pc	H ₂ O	NH ₃	CH ₃ CH ₂ OH	CH ₃ CO ₂ H	CH ₃ COCH ₃
Calc	1,6	2,9	7,6	7,8	9,9
Expé	2,9	3,6	8,2	10,4	10,8

Ces différences proviennent de ce que je calcule le volume critique moléculaire à partir de la masse moléculaire théorique M et non pas de la masse moléculaire vraie. Le rapport entre $\left(\frac{T_c}{P_c}\right)$ expérimental et $\left(\frac{T_c}{P_c}\right)$ théorique fournit un nombre ou très voisin de l'unité (liquide normal) ou plus grand (liquide associé) ou plus

petit (liquide dissocié). Ce rapport représente l'ordre de grandeur de l'association moléculaire. Par exemple, pour l'eau, je trouve : $2,9/1,6 = 1,8$. Donc l'eau, au point critique, est formée d'un mélange contenant approximativement un quart de molécules simples (H_2O) et trois quarts de molécules doubles (H_2O_2). Ce résultat est bien conforme avec ceux obtenus par d'autres méthodes.

La formule [9] se transforme facilement en :

$$[10] \quad R_c = 20,61 + 18 \cdot \frac{P_c}{T_c}$$

Comme l'inverse du rapport de Guye est toujours positif et exceptionnellement nul, la valeur minima de R_c est (20,61). Dans les cas les plus fréquents, il sera supérieur à ce nombre qui s'avère voisin du minimum (21,10) de la relation [3]. On peut dire que les deux formules [3] et [10] conduisent sensiblement au même minimum, situé vers (20,85). Le maximum de [10] ne paraît pas devoir dépasser ($26,3 \pm 0,2$), fort éloigné de la valeur classique (30,77) donnée par Van der Waals. En conséquence, j'admets la double inégalité :

$$0,44 > \frac{P_c}{T_c} > 0$$

La formule [9] permet un calcul approché d'une des trois variables (P_c , T_c , D_c) du liquide normal quand on connaît les deux autres. Elle en fixe plutôt l'ordre de grandeur. L'utilité d'une telle remarque est manifeste pour la pression critique et pour la densité critique souvent difficiles à déterminer. Plus généralement, la formule [9] sert à donner une idée de l'association moléculaire du liquide pur. C'est même sa meilleure application.

Le volume moléculaire critique étant à peu près additif, il en est de même du coefficient critique (règle de Guye), avec une même approximation. En fait, cette additivité n'est pas vérifiée aux basses températures, c'est-à-dire pour les premiers termes de certaines séries homologues (carbures paraffiniques).

Enfin, on remarquera que [9] revient à diminuer tous les volumes de 13 unités :

$$[11] \quad \frac{T_c}{P_c} = 0,04851 \cdot (V_c - 13)$$

Sous cette nouvelle forme, [9] semble plus proche de la relation classique. Il n'existe pas de volumes critiques moléculaires plus petits que 13 cm³. Cet effet se fait beaucoup sentir dans le cas des petits volumes (hydrogène, hélium); par contre, il influence peu les grands (décane).

Conclusions. — Le coefficient de Guye est en réalité fonction linéaire croissante du volume moléculaire vrai. Ce résultat général permet ou bien de calculer la pression critique souvent difficile à mesurer, si l'on connaît la température critique et la densité critique d'un liquide pur normal; ou bien de fixer l'ordre de grandeur de l'association moléculaire d'un corps pur quelconque.

(1) R. LAUTIE, *B. S. C.*, 1936, 3, 1136. — (2) R. LAUTIE, *B. S. C.*, 1940, 7, 685.

N° 54. — Phosphates obtenus par combinaison directe de l'anhydride phosphorique et de l'oxyde ferrique; par M. P. BRASSEUR (15.10.44.)

La combinaison directe de l'anhydride phosphorique et de l'oxyde ferrique donne par simple chauffage et sans atteindre la fusion, les composés ferriques suivants : un métaphosphate, un orthophosphate, un pyrophosphate, un phosphate basiques. Ces composés ont été mis en évidence par l'effet thermique de leur formation, leur cliché de rayons X, leur susceptibilité magnétique et leur spectre de réflexion ultra-violet.

Le mécanisme des réactions est le suivant : l'oxyde ferrique amorphe se combine à l'anhydride phosphorique à 300° pour former le métaphosphate; ce métaphosphate réagit ensuite sur sur l'excès d'oxyde ferrique pour produire de l'orthophosphate. Enfin, et suivant les proportions du mélange primitif, l'orthophosphate réagit à son tour soit sur le métaphosphate en excès pour donner à 830° du pyrophosphate, soit sur l'oxyde en excès pour former au-dessus de 900° le phosphate basique.

Les phosphates précipités, à l'exception du métaphosphate, sont amorphes; l'orthophosphate précipité donne naissance au-dessus de 485° à une forme cristalline instable qui se transforme progressivement en orthophosphate hexagonal. Si le précipité primitif est assez riche en anhydride phosphorique, cet orthophosphate réagit à 710° sur l'excès de produit resté amorphe pour former le pyrophosphate bien cristallisé.

Le procédé le plus simple de préparation des phosphates ferriques anhydres est apparemment de calciner un phosphate hydraté précipité. Mais l'orthophosphate et le pyrophosphate précipités sont des composés amorphes gélatineux et mal définis.

Les auteurs anciens opéraient par double décomposition et obtenaient des produits d'aspect et de composition très variables; c'est à une époque plus récente que l'on a appliqué la méthode des restes à l'étude du système Fe_2O_3 , P_2O_5 , H_2O .

F. Cameron et J.-M. Bell (1) puis Carter et Hartshorne (2) ont reconnu l'existence d'orthophosphate de composition mal définie, ils ont en outre observé des convergences pour les composés :



Plus récemment, P. Jolibois et J. Cloutier (7) ont montré que si on opère par double décomposition entre une solution de chlorure ferrique et une solution de phosphate d'ammonium dont la composition varie entre celle des phosphates mono- et disodiques la composition du précipité obtenu s'écarte peu de celle d'un orthophosphate; ils ont montré en outre qu'il n'existe pas de phosphate basique.

Caglioti (4) a étudié aux rayons X l'orthophosphate précipité et calciné à 600° : il lui a trouvé une structure hexagonale analogue à celle du quartz.

H. Wentrup (5) a étudié par analyse thermique le système P_2O_5 , Fe_2O_3 et a examiné les produits solidifiés par micrographie. Il a constaté un maximum de température très net pour la composition de l'orthophosphate; il a également signalé l'existence du pyrophosphate et d'un phosphate basique, $2\text{Fe}_2\text{O}_3$, P_2O_5 ; le phosphate basique se décomposant au-dessous de son point de fusion, aucun maximum de température n'indique son existence. L'étude du système au delà du pyrophosphate s'est révélé impossible par suite de la formation de verres et de l'extrême lenteur des dépôts cristallins. Dans les micrographies, H. Wentrup a reconnu divers aspects cristallins de ces composés et des eutectiques, aspects qui dépendent non seulement de la composition mais aussi de la température de recuit des échantillons.

En résumé, les produits préparés sont, d'une part, des phosphates anhydres obtenus par calcination de composés hydratés préparés par voie humide; ces produits ont une composition $\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{P}_2\text{O}_5}$ qui est la même que celle des phosphates précipités leur ayant donné naissance, mais rien ne prouve qu'il s'agisse de composés définis. D'autre part, ces composés cristallins ont été obtenus par refroidissement de bains fondus contenant du P_2O_5 et du Fe_2O_3 en proportions variables; cette méthode de voie sèche a donné des métaphosphates isolés bien cristallisés et des amas cristallins jamais homogènes, contenant du pyrophosphate, de l'orthophosphate et un phosphate basique. L'emploi de cette dernière méthode se heurte à des difficultés dues à l'évaporation intense de l'anhydride phosphorique aux températures de fusion des mélanges, à la formation des verres assez stables et difficilement attaquables et à la lenteur de formation des composés cristallins dans un milieu généralement très visqueux.

Je me suis proposé d'étudier de plus près la déshydratation et la cristallisation des phosphates précités et de voir si, par combinaison directe de l'anhydride phosphorique et de l'oxyde de fer, ou encore de composés susceptibles de leur donner naissance par chauffage, il ne serait pas possible d'obtenir des phosphates anhydres. Je me suis efforcé de réaliser ces réactions à des températures inférieures au point de fusion pour éviter les inconvénients signalés plus haut. La méthode utilisée pour suivre les réactions a été l'analyse thermique mais les quantités de chaleur mises en jeu étant nécessairement faibles, pour mettre en évidence les effets thermiques, l'emploi du couple différentiel s'est imposé.

Enfin, pour caractériser les produits, l'emploi de clichés de l'analyse cristalline par diffraction de rayons X par la méthode des poudres m'a semblé le procédé le plus efficace. Ses indications ont été complétées par l'observation microscopique, l'étude magnétique et l'examen des spectres de réflexion dans l'ultra-violet.

ANALYSE THERMIQUE DIFFÉRENTIELLE.

Principe.

L'analyse thermique différentielle consiste à suivre la différence de température entre les deux soudures d'un couple thermoélectrique, l'une, placée dans la substance étudiée, l'autre, dans une substance inerte, les deux substances étant chauffées dans le même four et dans les mêmes conditions.

Avantages sur la méthode habituelle.

La méthode habituellement utilisée consiste à suivre en fonction du temps la déviation du galvanomètre d'un couple dont la soudure est placée dans la substance à étudier, tandis que l'autre est maintenue à température constante.

Avec cette méthode, la déviation totale du galvanomètre correspond forcément à la température maximum atteinte par la substance étudiée, au cours de l'expérience. Si cette température est de 1000° , et que l'échelle galvanométrique ait 25 cm de longueur, le millimètre correspond à 4° . Il ne sera pas possible, dans ces conditions, de mettre en évidence un effet thermique inférieur à 4° .

Avec la méthode différentielle, la déviation totale correspond à la différence de température maximum entre les deux soudures du couple, au cours de l'expérience. C'est donc cette différence ($t - t'$) qui limitera théoriquement la sensibilité de la méthode. Si cette différence est de 10° et que l'on utilise l'échelle de 25 cm de longueur, 1 mm représentera $1/25$ de degré, c'est-à-dire que la méthode sera 100 fois plus sensible que dans le cas précédent. La sensibilité de la méthode différentielle est d'autant plus grande que la différence de température maximum ($t - t'$) entre les deux soudures est plus faible.

Il faut, en outre, que les écarts accidentels de température soient beaucoup plus petits que les effets thermiques que l'on veut mettre en évidence. L'expérience montre que cette condition est souvent plus difficile à réaliser que la précédente.

Conditions à réaliser.

1° Réduction de la différence $t - t'$.

Les écarts de température entre les deux extrémités du couple sont dus à deux causes, de nature différente :

a) Des effets thermiques, d'ailleurs passagers, se produisent au sein de la substance étudiée : ce sont précisément ceux que l'on veut mettre en évidence ;

b) Les extrémités du couple s'échauffent inégalement par suite des défauts de symétrie thermique de l'appareil, et ceci régulièrement pendant toute la durée de l'expérience.

Cette dissymétrie provient :

1° De la dissymétrie géométrique de l'appareil, les deux soudures n'occupant pas des positions exactement semblables par rapport aux éléments chauffants, défaut que l'on peut d'ailleurs réduire dans de grandes proportions ;

2° Des différences de propriété thermiques des substances qui entourent les deux soudures ; cet inconvénient est inévitable, étant donné le but que l'on se propose d'atteindre.

Les propriétés thermiques qui interviennent ici sont la chaleur spécifique et surtout la conductibilité. Or, la conductibilité d'une substance pulvérulente dépend surtout de son état de division, ce qui rend difficile une exacte compensation entre les températures des deux extrémités du couple.

L'influence des dissymétries thermiques est d'autant plus grande que l'échauffement est plus rapide.

Ces écarts de température se retrouvent au cours des deux expériences identiques : ils sont donc systématiques ;

2° Causes des écarts accidentels.

D'autres écarts de température varient au cours de deux expériences identiques : ils sont donc accidentels. Ceux-ci proviennent presque toujours de mauvais contacts thermiques entre la substance et les couples, et, plus rarement, des courants gazeux de convection.

Réalisation.

Je me suis efforcé de réduire le plus possible les facteurs nuisibles que je viens de signaler. J'ai dû, d'autre part, monter l'appareil de façon à pouvoir opérer dans une atmosphère choisie.

L'appareil comprend deux parties :

1° Le four ;

2° La partie mobile supportant les creusets et les couples.

1° *Le four* (fig. 1).

Le four est constitué par un tube de silice, fermé au bas, de 75 mm de diamètre intérieur et de 40 cm de haut, une collerette de laiton C a été mastiquée à sa partie supérieure de manière à supporter le couvercle E qui appartient à la partie mobile. Trois vis permettent d'obtenir une fermeture hermétique par écrasement d'un joint de caoutchouc.

Pour éviter l'échauffement du joint, la moitié supérieure du tube de silice, maintenue en dehors du four, est entourée d'un tube de plomb R parcouru par un courant d'eau. Ce tube de plomb, préalablement aplati par étirage pour augmenter

la surface de refroidissement, est appliqué sur la silice par un manchon de cuivre rouge. Dans ces conditions, l'échauffement du joint par conductibilité est insignifiant.

La partie inférieure du tube de silice est chauffée au moyen d'un enroulement en alliage nickel-chrome, entouré de kieselguhr.

2° La partie mobile.

Cette partie est suspendue au couvercle E du four et porte les creusets et les couples.

Pour réaliser une construction symétrique, j'ai employé 3 creusets placés aux sommets d'un triangle équilatéral. Toute la partie chauffée du support est en nickel, métal peu oxydable.

Ce support comporte un manchon M qui sert à égaliser le chauffage. A l'intérieur du manchon, les creusets sont posés sur le fond et maintenus par la partie supérieure; ils sont placés dans une garniture thermiquement inerte, destinée à éviter les courants de convection. Les creusets, de forme cylindrique, sont en platine ou en silice vitreuse, exempte de quartz. Le manchon est suspendu au couvercle du four par 3 tiges de nickel T. Ces tiges portent 2 disques destinés, d'une part, à éviter l'échauffement du couvercle par rayonnement, et, d'autre part, à limiter les courants de convection. Le disque inférieur D_1 , en nickel, est placé au niveau de la partie supérieure du four, l'autre disque D_2 , en amiante, est à quelques centimètres au-dessus. Ces disques, ainsi que le couvercle, sont traversés par les 3 gaines des couples et servent à les guider.

La première gaine est placée dans la substance à étudier et contient l'une des soudures du couple différentiel, la deuxième est placée dans la substance témoin et contient l'autre soudure; la troisième contient le couple température destiné à mesurer la montée de température du four. La première gaine est coiffée d'une garniture de platine, destinée à éviter l'attaque par les substances étudiées; la deuxième est garnie de la même façon par raison de symétrie thermique.

Ces garnitures servent en outre, comme nous le verrons, à améliorer les échanges de chaleur entre les substances et les soudures.

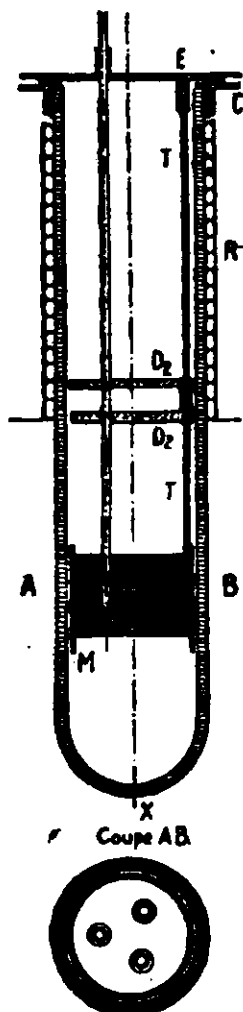


Fig 1.

L'étanchéité du couvercle au passage des gaines est assurée par de bons joints de caoutchouc graissé. Le couvercle comporte, en outre, d'autres couvertures, permettant de faire circuler des gaz.

3° Résistance automatique.

Nous avons vu que, pour réduire les écarts de température entre les deux soudures du couple différentiel, écarts qui limitent la sensibilité de la méthode, il est nécessaire de réaliser un échauffement lent et aussi régulier que possible.

Pour cela, j'ai fait croître régulièrement l'intensité du courant de chauffage et, comme l'ensemble de la partie chauffée possédait un important volant thermique j'ai obtenu une élévation de température tout à fait progressive.

A cet effet, j'ai utilisé une résistance automatique. C'est un rhéostat à curseur de $30\Omega,5$ et capable de supporter 19 ampères. Il est commandé par manivelle et vis sans fin. J'ai calé sur l'axe de la manivelle une roue dentée; celle-ci est attaquée par une vis tangente montée sur un fléau basculant, ce qui permet un débrayage facile.

La vis tangente est actionnée par un petit moteur à cage d'écureuil, dont la vitesse est constante, puisque le couple qu'on lui demande reste modéré.

Remarque. — Des essais préalables m'avaient montré qu'il fallait réaliser une croissance presque linéaire de l'intensité en fonction du temps pour obtenir un échauffement également linéaire; mais cela aurait exigé une résistance à fil de diamètre variable d'une extrémité à l'autre. Un enroulement réalisé par « zones » qui semblerait préférable et assez facile à construire ne donnerait en réalité qu'une variation de résistance procédant par bonds; la régularité d'ensemble ne serait alors obtenue qu'au détriment de la progressivité beaucoup plus importante ici.

L'examen de mes enregistrements a montré d'ailleurs que, tout en ayant utilisé un rhéostat à fil uniforme, j'ai cependant obtenu des élévations de température parfaitement progressives et presque rectilignes. J'attribue ce résultat à l'importance de la masse thermique de mon appareil et au fait que je n'ai jamais utilisé la totalité de la résistance.

Marche des opérations.

1° Choix de la substance inerte.

La substance inerte qui constitue la garniture doit être choisie avec soin, elle doit, en effet, répondre aux conditions suivantes :

- a) Être suffisamment conductrice de la chaleur pour ne pas exagérer les écarts de température entre les creusets;
- b) Être suffisamment isolante pour que les effets thermiques recherchés ne se dissipent pas trop rapidement;
- c) N'être le siège d'aucun phénomène thermique;
- d) Ne pas s'agglomérer et rester coulante à chaud.

La troisième condition s'explique aisément si l'on remarque que la masse de substance étant importante (230 g dans mes expériences), le moindre effet thermique donne lieu à des déviations parasites très gênantes.

Il y a lieu, en particulier, de se défier de l'eau d'absorption des oxydes métalliques insuffisamment stabilisés (alumine, oxyde de chrome, etc.). Cette eau s'élimine très irrégulièrement d'une expérience à l'autre, et à des températures largement variables; sa présence est à la fois gênante et difficile à reconnaître. Beaucoup de substances pulvérulentes s'agglomèrent à haute température, donnant ainsi lieu à des fissures et des décollements qui gênent considérablement la transmission de la chaleur. Ces décollements sont surtout nuisibles au voisinage des gaines du couple et sont responsables de la plupart des erreurs accidentelles (*).

Après de nombreux essais, mon choix s'est fixé sur le carborandum.

Le carborandum, en effet, est très stable, et ne subit aucune oxydation jusqu'à 1500° . Sa chaleur spécifique présente un maximum à 447° mais varie de façon très progressive. Sa conductibilité qui dépend surtout de son état de division reste assez faible.

Lorsque les grains ne sont pas trop fins, la masse de carborandum reste « coulante » et n'a pas tendance à s'agglomérer, maintenant ainsi de bons contacts avec les creusets et les couples.

La présence des gaines de platine autour des tiges de couple améliore beaucoup la régularité de l'enregistrement en faisant disparaître de petites sinuosités dues à des accidents locaux dans les contacts thermiques;

2° Précautions contre les courants de convection.

(*) Les fissures, tassements et décollements sont souvent impossibles à éviter au sein de la substance étudiée, surtout au contact de la gaine du couple. Ils se traduisent par des anomalies parfois très importantes dans le tracé de la courbe analytique, anomalies dont l'interprétation constitue l'une des principales difficultés de l'analyse thermique.

Les courants gazeux de convection sont une autre cause d'irrégularité dans l'enregistrement. Ils provoquent en effet des refroidissements ou des échauffements dont l'allure peut varier beaucoup au cours d'une expérience. Leur influence se fait sentir soit sur les creusets, soit sur les couples tantôt dans un sens et tantôt dans l'autre, amenant ainsi des variations de l'ordre du degré et même davantage. J'ai supprimé ces courants de convection, d'une part, en disposant convenablement les disques dont j'ai parlé et qui isolent la capacité chauffée de la partie supérieure du four, d'autre part, en prenant les précautions suivantes dans la disposition des creusets :

— le niveau de la masse inerte de remplissage doit s'élever *au ras* de la partie supérieure des creusets qui, de leur côté, doivent être garnis jusqu'au bord.

— de plus, les coiffes de platine qui recouvrent les extrémités du couple différentiel doivent s'enfoncer jusqu'au ras de la substance étudiée.

— on peut, en outre, recouvrir les creusets de petits couvercles *non conducteurs*, mais cela n'est pas indispensable.

Bien entendu, si la substance étudiée subit de fortes contractions au cours du chauffage, il se produira de ces irrégularités thermiques, signalées plus haut, à partir du moment où des tassements se seront manifestés. Il sera bon, alors, de fractionner les essais et de recommencer l'étude à partir du point de transformation incriminé; on devra alors préparer des quantités de substance suffisantes pour emplir à nouveau le creuset, ou bien remplacer ce dernier par un autre, de plus faible capacité (*).

Lorsque la courbe différentielle a mis en évidence un phénomène thermique on recommence l'expérience en l'arrêtant aussitôt après le point singulier; le creuset est retiré aussi rapidement que possible et refroidi brusquement pour « tremper » le composé formé.

Description de l'enregistreur bi-courbe.

Cet appareil a été construit au laboratoire, son principe est le suivant : deux galvanomètres donnent chacun un spot vertical sur une fente horizontale placée devant un cylindre photographique. L'intersection d'un spot vertical et de la fente horizontale forme un point qui se déplace sur le cylindre animé d'un mouvement régulier de rotation autour d'un axe horizontal.

Le cylindre est placé en avant de l'appareil dans un boîtier mobile qui est percé de la fente horizontale. L'appareil forme une boîte qui porte, en avant et au-dessus du boîtier, les deux fentes, les lentilles de projection et les lampes qui éclairent les galvanomètres.

Au-dessus, se trouve inclinée à 45° une fenêtre encadrant une échelle auxiliaire sur laquelle sont renvoyés partiellement les spots au moyen d'un miroir plan; on peut suivre sur cette échelle la marche de l'enregistrement.

Les galvanomètres sont suspendus à la partie postérieure de la boîte qui forme chambre noire. La mise au zéro des galvanomètres s'effectue de l'extérieur de la boîte en faisant pivoter au moyen de 2 tiges les cadrans qui suspendent les galvanomètres. Les réglages de ces derniers sont indépendants. Devant chacun des galvanomètres, se trouve un petit miroir sphérique fixe qui donne un spot, marquant sur le cylindre la position du zéro du galvanomètre correspondant. Une petite lampe, placée entre les deux galvanomètres, éclaire par instant la fente horizontale, traçant ainsi sur le cylindre des droites parallèles aux ordonnées.

Le mécanisme d'entraînement est fixé sur un côté de la boîte formant bâti; il est entraîné par un petit moteur synchrone et comprend, outre un jeu interchangeable d'engrenages, une vis tangente, supportée par un bras oscillant autour d'un axe indépendant du bâti. Cette vis tangente est appuyée par un ressort sur une roue dentée interchangeable, fixée sur l'axe du cylindre enregistreur.

Toutes les réactions du mécanisme tendent à appuyer les organes mobiles contre les parties fixes; des ressorts sont disposés pour agir dans le même sens; les jeux du mécanisme sont aussi constamment et automatiquement compensés.

ÉTUDE DES COMBINAISONS DE P_2O_5 ET DE Fe_2O_3 PAR L'ANALYSE THERMOCHEMIQUE DIFFÉRENTIELLE.

A. — Combinaison P_2O_5 - Fe_2O_3 .

L'oxyde ferrique possède une activité chimique très variable suivant les conditions de sa préparation; le fait qu'il soit amorphe ou cristallisé, ou qu'il ait été

(*) On peut encore améliorer les échanges thermiques avec les soudures des couples et, par conséquent, accroître la sensibilité de la méthode, en soudant directement les extrémités des couples sur les coiffes de platine. Cette disposition qui complique la réalisation de l'étanchéité n'a pas été nécessaire dans mes expériences.

calciné à des températures plus ou moins élevées exerce une grande influence sur son aptitude à réagir. Parallèlement, ses propriétés magnétiques varient considérablement.

L'oxyde précipité et lavé à froid est presque entièrement amorphe; il contient une petite quantité d'oxyde rhomboédrique à faible degré de cristallinité. (Le cliché de rayons X comporte des raies faibles et diffuses se détachant sur un important fond continu; ces raies sont les plus intenses du sesquioxyde rhomboédrique).

L'oxyde précipité et lavé à 100° est partiellement cristallisé; les raies du sesquioxyde rhomboédrique sont nettes mais la présence d'un important fond continu montre que la majeure partie de l'oxyde est amorphe.

Dans l'oxyde maintenu à l'ébullition dans l'eau pure pendant 10 heures, la partie cristallisée, encore visible, est très peu importante; presque tout le produit est amorphe.

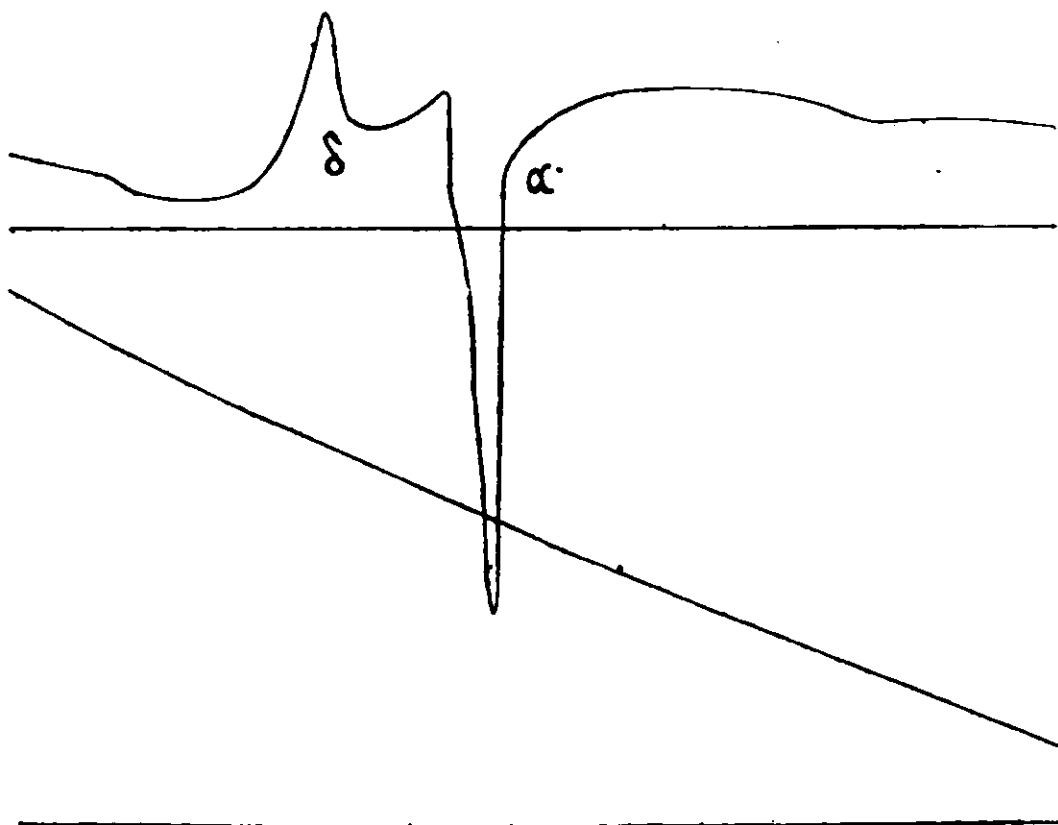
Tous les oxydes calcinés sont bien cristallisés dans le système rhomboédrique.

Le sesquioxyde cristallisé ne se combine pas directement à l'anhydride phosphorique. Si l'on chauffe un mélange de Fe_2O_3 rhomboédrique et de P_2O_5 , ce dernier se sublime sans réagir.

Par contre, les oxydes précipités se combinent avec P_2O_5 , même s'ils ont été recuits à une température inférieure au point de cristallisation. L'examen du produit résultant montre que l'on a affaire à un mélange de métaphosphate ferrique cristallisé et d'oxyde ferrique. Si la masse n'a pas été chauffée à une température trop élevée, l'oxyde ferrique est soluble sans l'acide chlorhydrique bouillant et il reste le métaphosphate ferrique pur. Ce métaphosphate est cristallisé dans le système monoclinique (cliché n° II). (3) P. Brasseur.

L'étude de cette réaction montre que la température de cristallisation de l'oxyde amorphe est relevée et coïncide avec la température de combinaison. Dans l'établissement du diagramme n° 3 (fig. 2) (*), l'une des soudures du couple différentiel

Fig. 2 - Courbe 3.



a été placée dans 3,3 g du mélange $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (contenant un excès d'oxyde par rapport au métaphosphate). L'autre soudure a été placée dans 4,6 g d'oxyde.

(*) Dans cet enregistrement, comme dans ceux qui suivent, la droite horizontale inférieure représente le zéro du galvanomètre qui mesure la température; la courbe inclinée et ascendante de droite à gauche indique la température de l'échantillon en fonction du temps; les deux autres courbes sont relatives aux couples différentiel dont le zéro est indiqué par la droite horizontale supérieure. Sur la courbe différentielle les dégagements de chaleur provoquent une déviation du spot vers le haut de l'enregistrement, les absorptions se traduisent par une déviation en sens inverse.

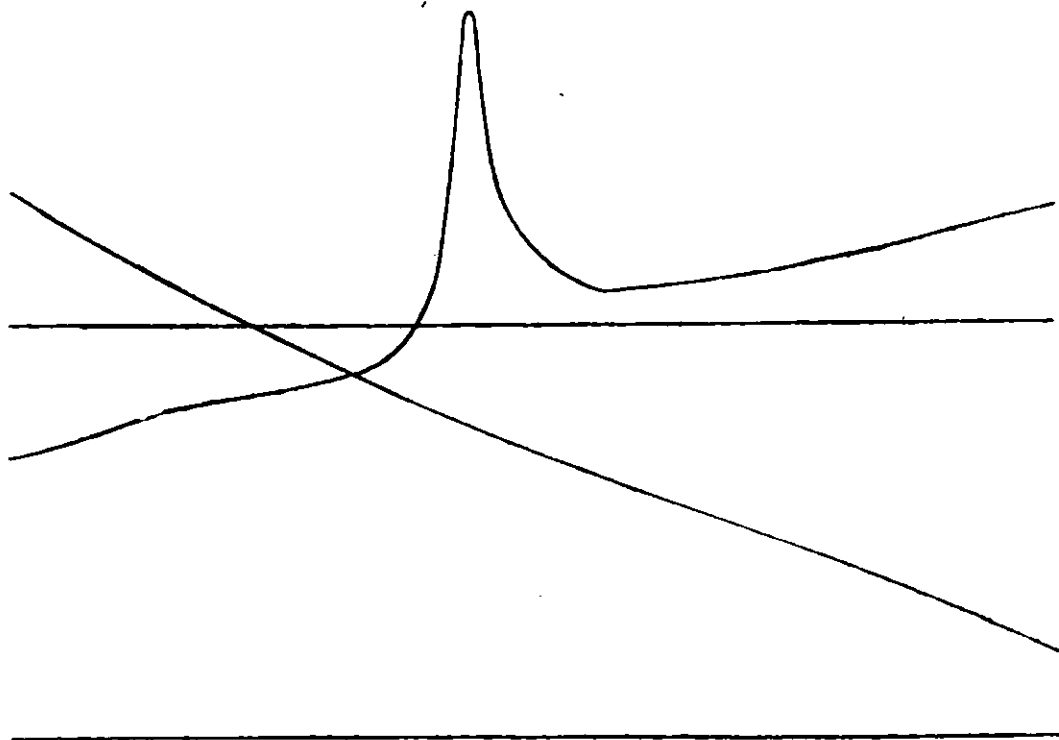
Les deux dégagements de chaleur produisent donc des déviations de sens opposés, la première déviation (α) correspond à la cristallisation de l'oxyde ferrique et se produit à 290°; la deuxième déviation (α) correspond à la combinaison et se produit à 360°. Une expérience indépendante montre qu'aucun phénomène thermique se produit dans le mélange réactionnel avant la combinaison. La cristallisation ne se produit donc pas, dans ce mélange, à la température à laquelle elle aurait lieu si l'oxyde était seul. Elle coïncide avec la réaction chimique et c'est probablement cette cristallisation qui fait déclancher la réaction. L'écart de 70° que l'on constate ici entre la température de cristallisation de l'oxyde et la température de réaction se retrouve avec plus ou moins d'importance dans toutes les expériences, mais il est toujours sensiblement inférieur à 100°.

La proportion d'oxyde ferrique combinée dépend de la nature du sesquioxyde. Avec l'oxyde précipité, lavé à froid, et amorphe, comme le montre l'examen aux rayons X, la combinaison est presque totale (fig. 3). Le diagramme n° 4 correspond à la réaction entre cet oxyde amorphe et l'anhydride phosphorique en proportions correspondant au métaphosphate :



La réaction commence à 325°.

Fig. 3 — Courbe 4.



En résumé, seul, l'oxyde ferrique amorphe réagit sur l'anhydride phosphorique pour donner du métaphosphate ferrique. La température de réaction est supérieure à la température de cristallisation de l'oxyde seul; cette cristallisation coïncide avec la combinaison de l'oxyde ferrique et de l'anhydride phosphorique.

Si le mélange résultant de cette réaction est porté progressivement à des températures croissantes, il se produit entre les constituants d'autres réactions et l'on est ramené à l'étude du système : oxyde ferrique-métaphosphate ferrique.

B. — Étude de la combinaison $(PO_3)_2Fe-Fe_2O_3$.

Les mélanges étudiés ici ont une composition stœchiométrique correspondant à la réaction :

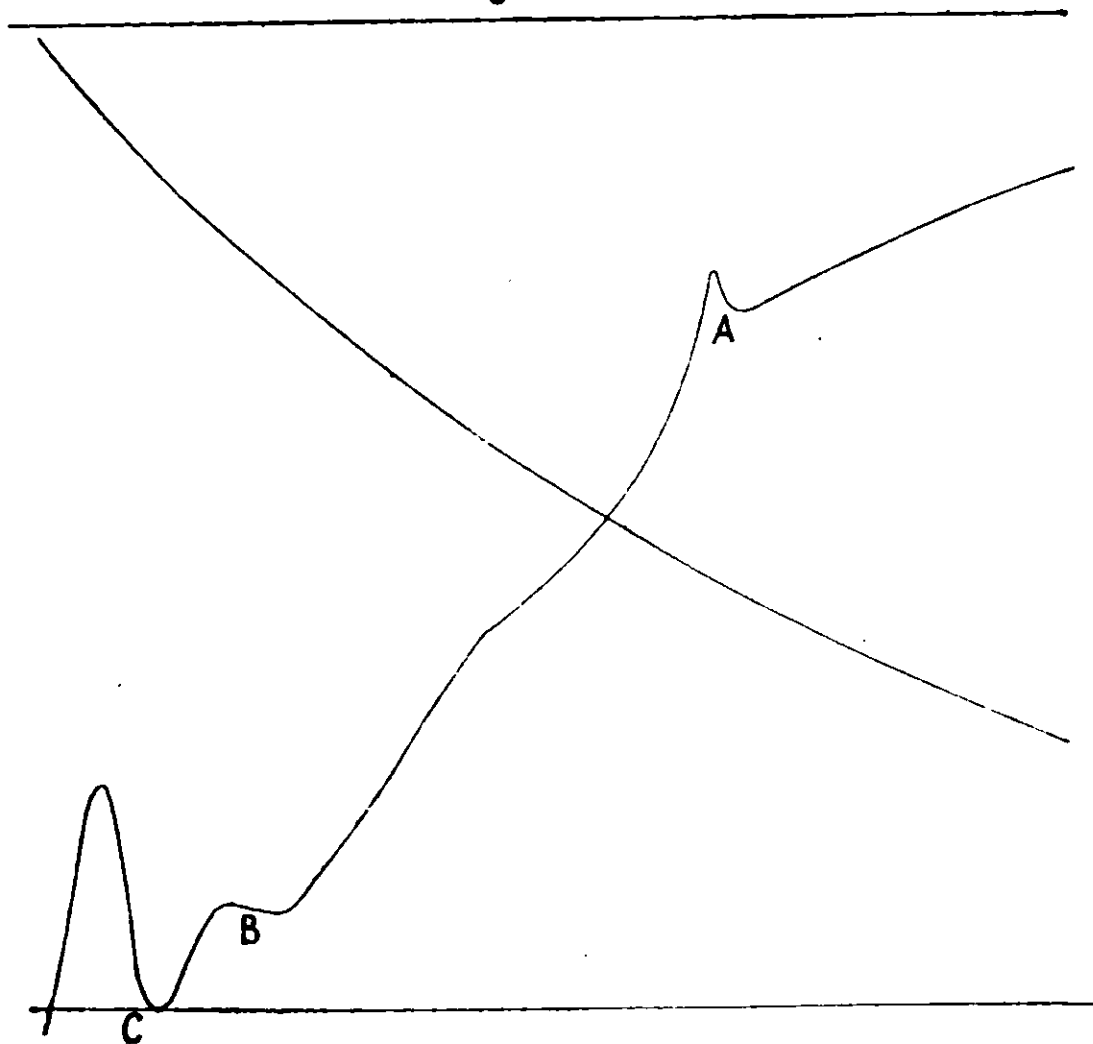


Ils sont réalisés de la façon suivante. Lorsque l'on chauffe progressivement le métaphosphate, on ne constate aucun phénomène thermique notable. Les consti-

tuants sont pesés avec précision et broyés soigneusement au mortier d'agate. Ils sont ensuite mêlés dans un flacon, animé d'un lent mouvement de rotation autour d'un axe perpendiculaire à sa hauteur, de façon à obtenir un mélange aussi homogène que possible.

Le diagramme n° 5 (fig. 4) est obtenu avec 4,6 g d'un mélange contenant l'oxyde ferrique n° 2, précipité, lavé à 100° et partiellement cristallisé. On remarque un premier dégagement de chaleur assez brusque A à 410°, puis un autre plus étalé B à 720° (déviations : 21 mm), et enfin un troisième plus important C à 860° (déviations : 85 mm). L'examen aux rayons X des produits obtenus après ces dégagements de chaleur successifs montre que le premier A est dû à la seule cristallisation de Fe_2O_3 (à 410°, au lieu de 310° lorsque l'oxyde est pur). Après le deuxième dégagement de chaleur B, le produit obtenu est de l'orthophosphate ferrique contenant un peu de sesquioxyde cristallisé. Après le troisième dégagement de chaleur C, on trouve de l'orthophosphate pur cristallisé (cliché n° IV).

Fig 4 - Courbe 5.



Le second dégagement de chaleur B est produit par la combinaison de l'oxyde ferrique avec le métaphosphate; si on recuit pendant 2 heures le mélange à 750°, température intermédiaire auxquelles se produisent les anomalies B et C, on constate que la combinaison est totale.

D'autre part, si on recuit le mélange primitif à une température un peu inférieure à celle du dégagement B, à 600°, pendant 2 heures, par exemple, on constate qu'une petite quantité d'orthophosphate s'est formée. Un recuit ultérieur de 6 heures à la même température ne semble pas avoir fait progresser beaucoup la réaction.

La combinaison commence donc avant le début du second dégagement de chaleur B mais reste très incomplète; sa vitesse s'accroît beaucoup vers 650°-700°. La réaction se ralentit bientôt et les dernières fractions restantes, d'ailleurs peu importantes, ne se combinent que lentement.

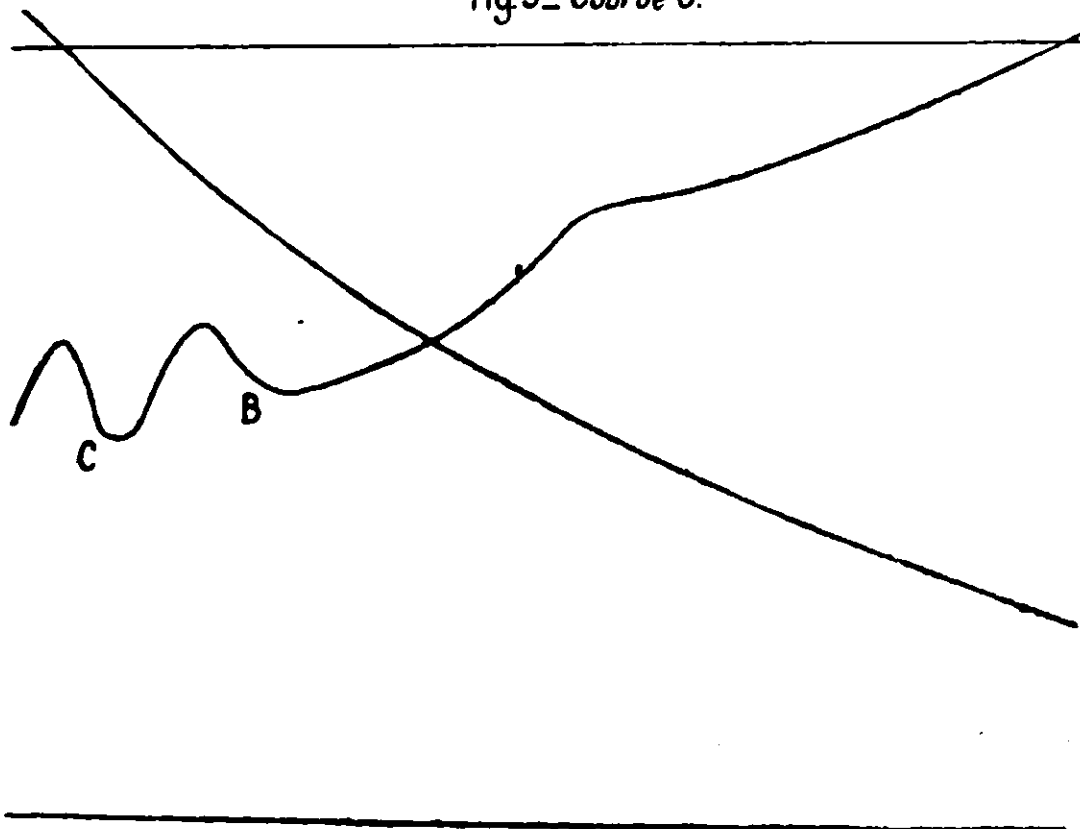
Le troisième dégagement de chaleur C se produisant lorsque la combinaison est, quasi totale, c'est-à-dire au moment où le creuset ne contient plus guère que de

l'orthophosphate, ne peut être attribué qu'à celui-ci. Il correspond à une transformation irréversible; celle-ci ne se reproduit pas lors des échauffements ultérieurs. Cette dernière transformation est donc tout à fait comparable à celle que j'ai déjà constatée lors du chauffage d'un oxyde ferrique cristallisé avec incandescence, et non recuit; comme cette dernière, elle n'a aucune influence sur le cliché de rayons X qui est toujours le même avant et après cette transformation.

Les deux derniers dégagements de chaleur B et C se retrouvent constamment dans la combinaison de l'oxyde ferrique avec le métaphosphate, mais le rapport entre les deux dégagements de chaleur varie avec la façon dont a été préparé l'oxyde ferrique.

La courbe 6 (fig. 5) est obtenue avec un mélange de mêmes proportions mais réalisée avec l'oxyde n° 5 (provenant de la calcination de l'oxalate ferrique); les deux dégagements B et C se produisent respectivement à 650° et 810°; ils sont sensiblement d'égale importance.

Fig 5_ Courbe 6.



Le microscope montre dans le mélange primitif de couleur rouge les cristaux brisés de métaphosphate enrobés dans les grains très fins d'oxyde ferrique. Après le dégagement B, les grains rouges ont presque complètement disparu et les cristaux, devenus translucides, apparaissent dégagés comme s'ils avaient absorbé l'oxyde ferrique. Après le dégagement C, on n'aperçoit plus qu'une masse de petits cristaux blancs de PO_4Fe , avec, çà et là, des noyaux isolés d'oxyde ferrique rouge foncé. Les cristaux de métaphosphate, transformés en orthophosphate après la réaction B, par absorption d'oxyde ferrique, ont conservé leur forme malgré le changement de structure révélé par les clichés de rayons X (pseudomorphose); l'anomalie C correspondrait à la pulvérisation spontanée de ces cristaux comme l'indiquent les examens microscopiques; de telles ruptures sont capables, en effet, de provoquer des dégagements de chaleur (6).

Interprétation.

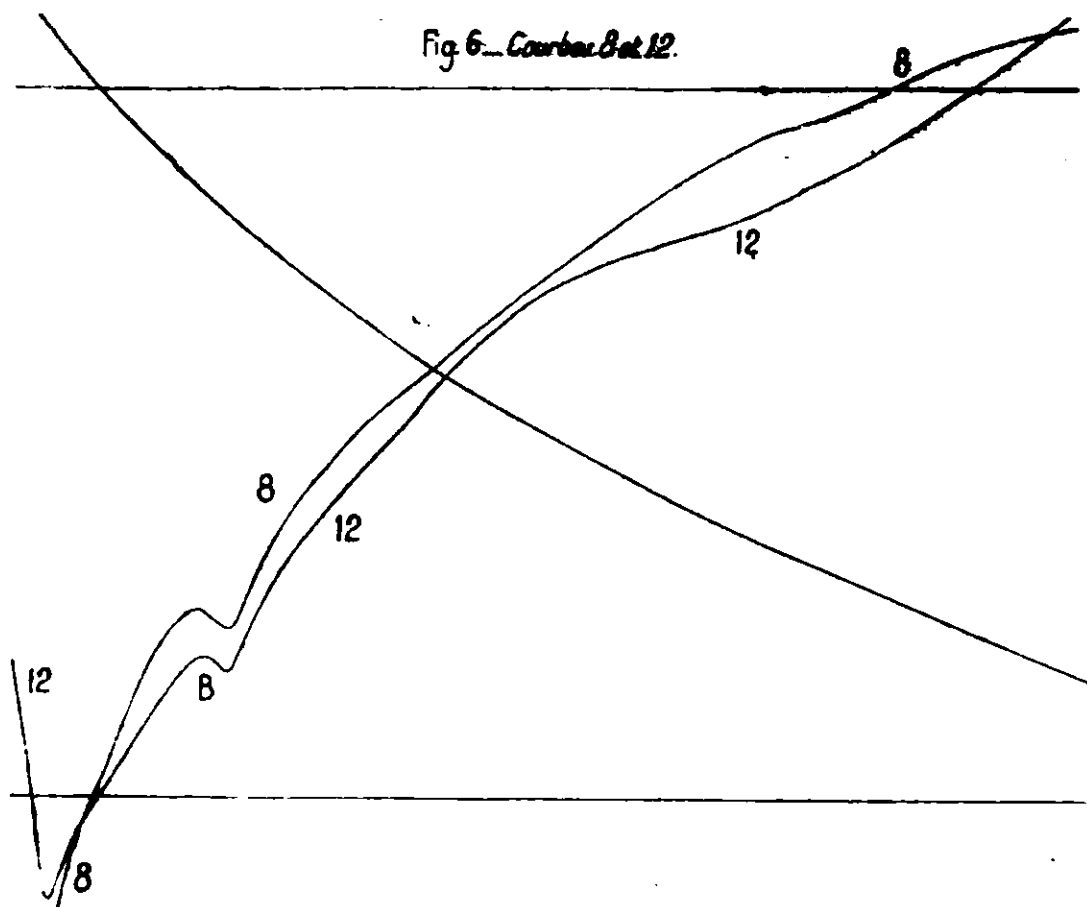
*Le dégagement de chaleur B est produit par la réaction mais, en réalité, celle-ci commence avec lenteur à une température un peu inférieure. La réaction s'accélère vers 700° et la presque totalité de l'oxyde se forme alors; à ce moment, le microscope montre que la masse des cristaux d'orthophosphate contient des noyaux isolés d'oxyde ferrique: ce sont les plus gros grains d'oxyde qui n'ont pas encore réagi; un recuit assez prolongé est nécessaire pour achever la réaction.

Tous ces phénomènes dépendent des effets de diffusion et voici comment on peut les interpréter.

La réaction débute à la surface des grains car la diffusion est alors très lente puis, la température s'élevant, la vitesse de diffusion s'accroît d'autant plus que l'échauffement produit *localement* par la combinaison contribue à accélérer le phénomène; bientôt, seuls subsistent les plus gros grains d'oxyde ferrique. A ce moment, la quantité de substance réagissante ayant beaucoup diminué, la chaleur dégagée devient très faible et un recuit prolongé est nécessaire pour que la diffusion des dernières portions se produisent. Dans ces conditions, le *phénomène thermique global* doit affecter sensiblement l'allure d'une courbe en cloche; c'est ce que l'on constate sur les enregistrements.

Point de transformation réversible de l'orthophosphate.

L'orthophosphate ayant donné l'anomalie thermique irréversible C'est stabilisé; si on le soumet à l'analyse différentielle, on obtient la courbe 8 (fig. 6). Cette courbe est régulière, à l'exception d'une faible transformation exothermique à 700° (B); cette transformation est *réversible* et se retrouve par la suite toutes les fois que l'on répète cette expérience avec le même échantillon.



C. — Étude de la combinaison $2(\text{PO}_3)_2\text{Fe} + \text{Fe}_2\text{O}_3$.

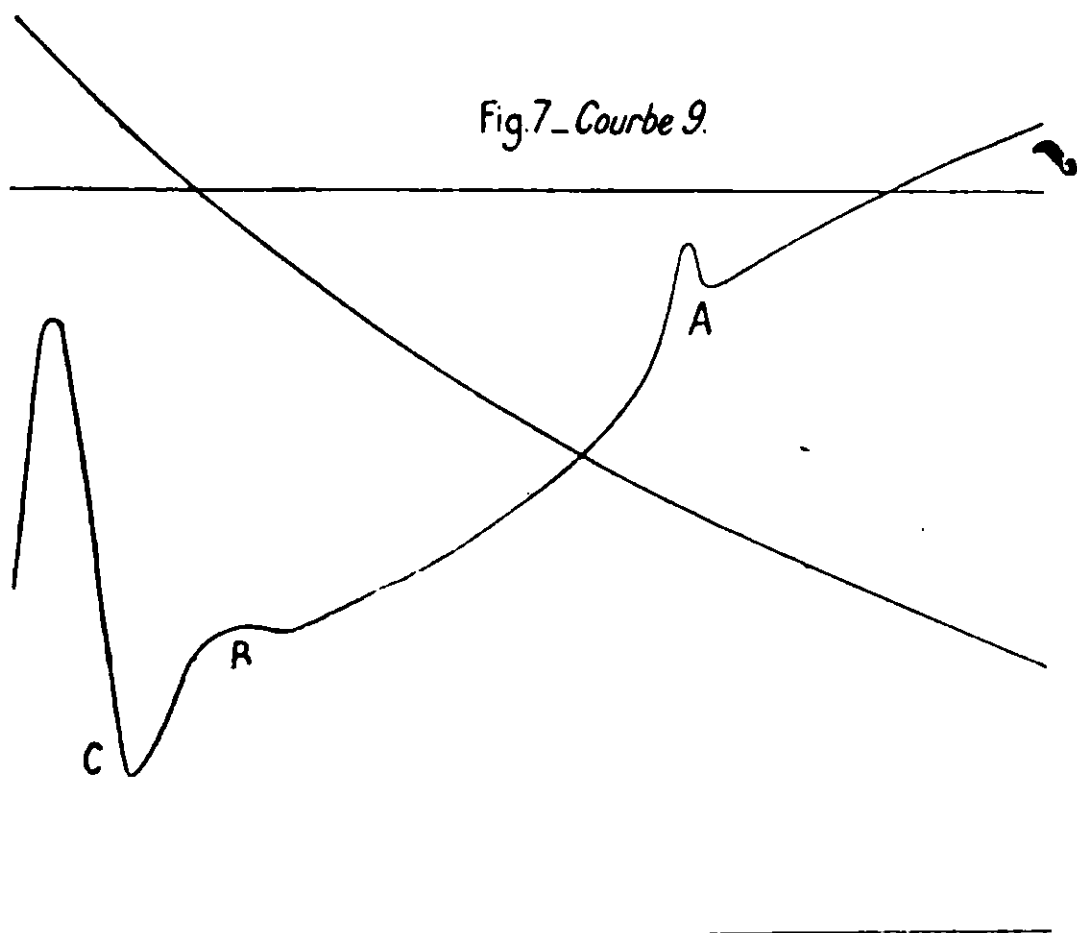
J'ai étudié les réactions qui prennent naissance dans des mélanges plus riches en P_2O_5 ; les mélanges étudiés ici ont une composition correspondant à la réaction :



conduisant au pyrophosphate.

La courbe n° 9 (fig. 7) est relative à un mélange réalisé avec l'oxyde ferrique n° 2 (précipité et lavé à 100°). On remarque un premier dégagement de chaleur A donnant un maximum assez faible mais aigu à 430°, puis, à 730°, un second dégagement B figuré par une courbe arrondie, et enfin un troisième très important et dessinant une pointe accentuée, à 820° (C).

Si l'on examine aux rayons X les produits obtenus après chacun de ces dégagements, on constate que le premier correspond à la seule cristallisation de l'oxyde ferrique (la cristallisation de l'oxyde n° 2 pur, se produit à 310°); le second donne



un mélange contenant surtout de l'orthophosphate ferrique mêlé d'un peu de pyrophosphate, de métaphosphate et d'oxyde non combiné; enfin, le dernier et important dégagement correspond à la formation d'un produit grisâtre, très fritté, en partie vitreux, contenant du pyrophosphate ferrique, mélangé d'une certaine quantité d'orthophosphate. Ce produit a été chauffé à plus de 930°; c'est ce qui a produit sa dévitrification partielle car, si on le recuit 2 heures à 905°, la partie vitreuse disparaît ainsi que l'orthophosphate restant, et on obtient du pyrophosphate ferrique bien cristallisé. Ce pyrophosphate chauffé au-dessus de 910°, se vitrifie en grande partie et, à 935°, se ramollit au point d'être presque fondu.

Si l'on recommence cette expérience avec un autre oxyde de fer, par exemple l'oxyde n° 5 provenant de la calcination d'un oxalate, on retrouve les mêmes dégagements de chaleur à l'exclusion du premier, puisque cet oxyde est déjà cristallisé.

La réaction qui se produit vers 700° est la même que celle que nous avons rencontrée dans l'étude de la réaction $(\text{PO}_3)_2\text{Fe} + \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Elle produit de l'orthophosphate qui réagit ensuite vers 820° sur le métaphosphate restant pour donner du pyrophosphate. Si ce processus est exact, l'orthophosphate doit réagir séparément sur le métaphosphate pour donner du pyrophosphate; la courbe n° 10 (fig. 8) est relative à la réaction :

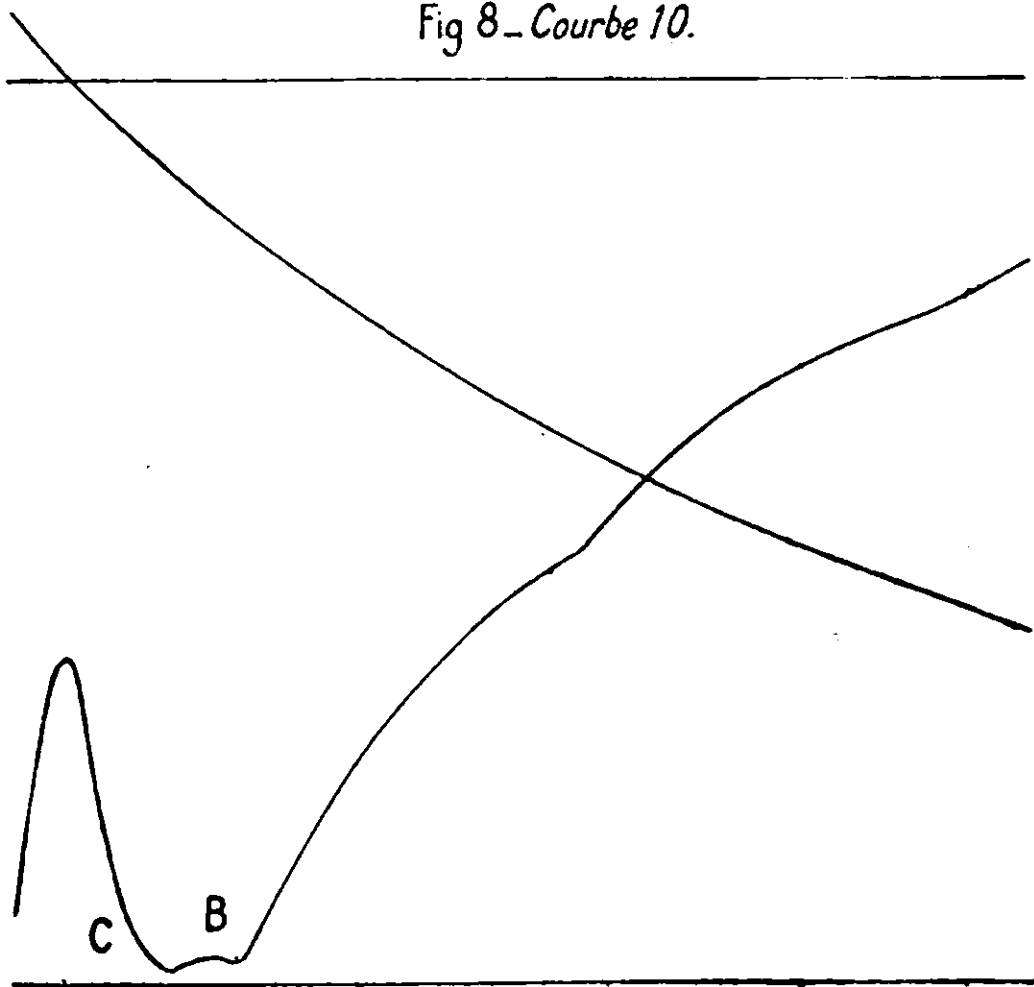


L'orthophosphate employé ici est obtenu par la combinaison directe de l'oxyde ferrique avec le métaphosphate. Le mélange est réalisé avec les précautions habituelles.

La courbe montre un premier et léger dégagement de chaleur (B) accompagnant la transformation réversible de l'orthophosphate à 700°, puis, à 830°, un second dégagement (C) beaucoup plus important, dessinant une pointe accentuée et qui correspond à la réaction ci-dessus. Le résultat de la combinaison est identique à celui que nous avons obtenu par la réaction de l'oxyde de fer sur le métaphosphate (courbe n° 9).

En résumé, le métaphosphate ferrique se combine avec l'oxyde ferrique vers 700° pour donner de l'orthophosphate ferrique; cet orthophosphate réagit à son tour sur l'excès de métaphosphate vers 830° pour donner du pyrophosphate ferrique. Ce pyrophosphate est fritté et en partie vitreux; on améliore beaucoup son état cristallin par un recuit à 905°.

Fig 8 - Courbe 10.



D. — Étude du phosphate basique.

Si les mélanges étudiés contiennent une proportion d'oxyde ferrique plus élevée que celle correspondant à l'orthophosphate, le produit de la combinaison contient, outre de l'orthophosphate, un autre produit cristallisé plus riche en oxyde ferrique.

J'ai étudié par analyse thermique différentielle un mélange d'orthophosphate ferrique et de sesquioxyde, correspondant à la réaction signalée par Wentrup.



La courbe obtenue présente un premier et léger dégagement de chaleur accompagnant la transformation réversible de l'orthophosphate à 700°; un prélèvement effectué après ce dégagement permet de constater qu'il n'y a pas eu de combinaison. A 900°, se produit un second dégagement plus important que le précédent. L'examen aux rayons X du produit résultant révèle l'existence d'un spectre nouveau (n° VI) superposé à celui de l'orthophosphate (n° IV); le phosphate basique est donc plus riche en oxyde ferrique que l'indique la formule $\text{P}_2\text{O}_5, 2\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Le chauffage, à 1030°, d'un mélange dont la composition correspond à la réaction :



donne une masse frittée qui, broyée, présente l'aspect d'une poudre brun jaunâtre. Le diagramme aux rayons X montre, à côté des raies du phosphate basique, observées précédemment, un certain nombre de raies faibles qu'il est facile d'attribuer à Fe_2O_3 .

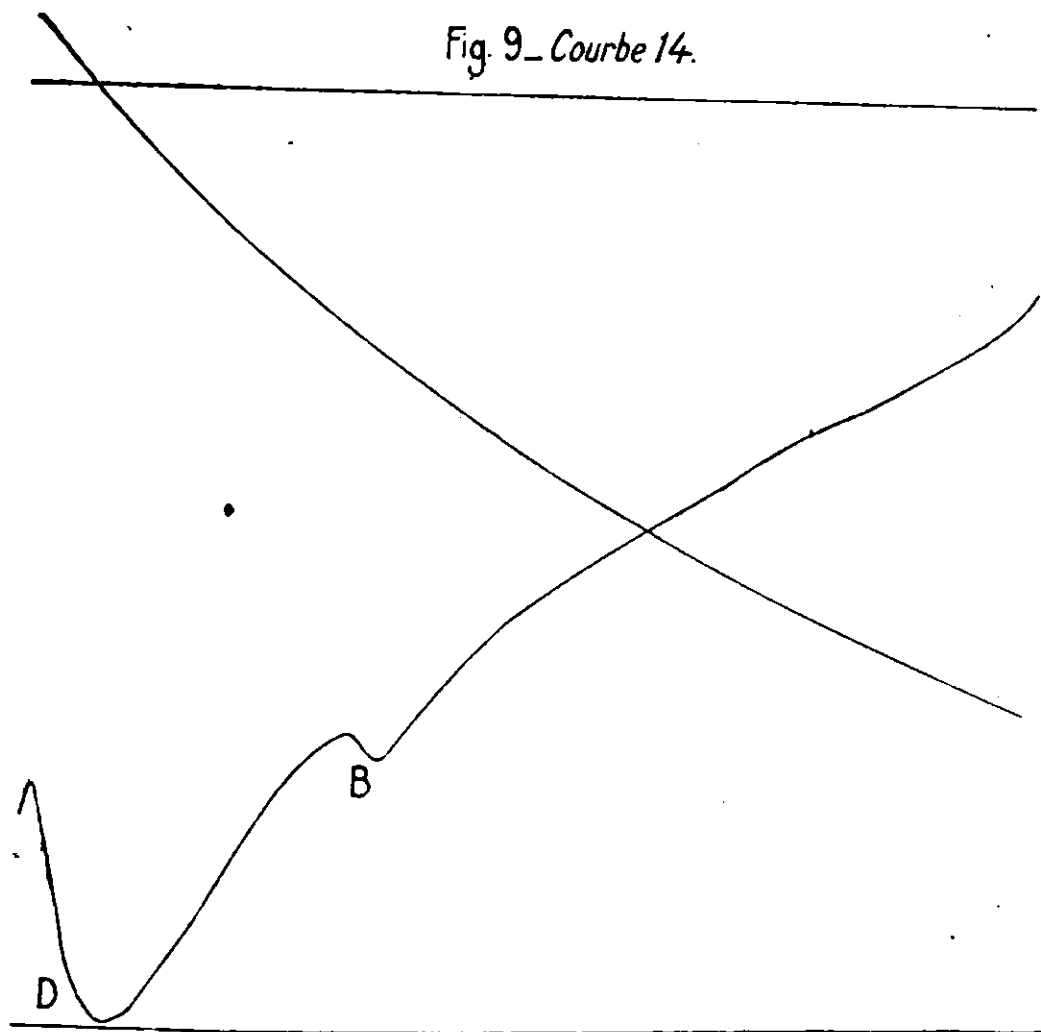
Un chauffage ultérieur à 1060° donne un produit fondu que les rayons X montrent en grande partie vitrifié; il donne au surplus les raies de diffraction de l'oxyde

ferrique et celles du phosphate basique. La formule du phosphate basique est donc intermédiaire entre P_2O_5 , 2 Fe_2O_3 et P_2O_5 , 3 Fe_2O_3 . L'étude de la susceptibilité magnétique m'a conduit à attribuer à ce phosphate la formule 3 P_2O_5 , 7 Fe_2O_3 , ou $P_3O_7Fe_7$.

La courbe 14 (fig. 9) est relative à cette dernière réaction :



On y remarque la transformation réversible de PO_4Fe à 700° (B), puis la combinaison à partir de 900° (D).



L'examen du produit obtenu montre qu'il reste de petites quantités de PO_4Fe et d'oxyde ferrique non combinés : la combinaison est incomplète ; cela est vraisemblablement dû à l'affaiblissement de l'activité chimique de l'oxyde ferrique calciné à température élevée. Si on poursuit le chauffage pour essayer d'achever la combinaison, le produit fond, se vitrifie et se décompose en majeure partie avec perte d'oxygène.

E. — Etude de la déshydratation et de la cristallisation de l'orthophosphate précipité.

Préparation de l'orthophosphate précipité. — Après divers essais, il m'a paru que le moyen le plus sûr pour précipiter l'orthophosphate hydraté était celui qu'ont indiqué L. Cloutier et P. Jolibois (7). Ces auteurs ont observé en effet que le rapport $\frac{Fe_2O_3}{P_2O_5}$ dans le précipité reste voisin de 1, qu'il s'agisse au départ d'une solution de phosphate mono ou disodique.

Voici la méthode que j'ai déduite de leurs expériences : on prépare deux solutions, une d'acide phosphorique à 0, mol. 025 au litre et une de sel ferrique à 0, mol. 0165 au litre. La solution phosphorique contient 17,9 g de PO_4Na_2H , 12 OH, ou 7,8 g de PO_4NaH , ou un mélange des deux dans 1 litre d'eau. La solution fer-

rique contient 15,9 g au litre d'alun ferrique amoniacal. On verse simultanément 1 litre de chaque solution dans un ballon où un courant d'air maintient une vive agitation. Il faut quelques instants pour que la précipitation soit complète; on laisse en contact 1 heure en agitant. Après un repos de plusieurs heures, on décante, on essore, on lave modérément pour éviter l'hydrolyse et on sèche à 105°. On obtient une poudre blanche jaunâtre complètement amorphe aux rayons X.

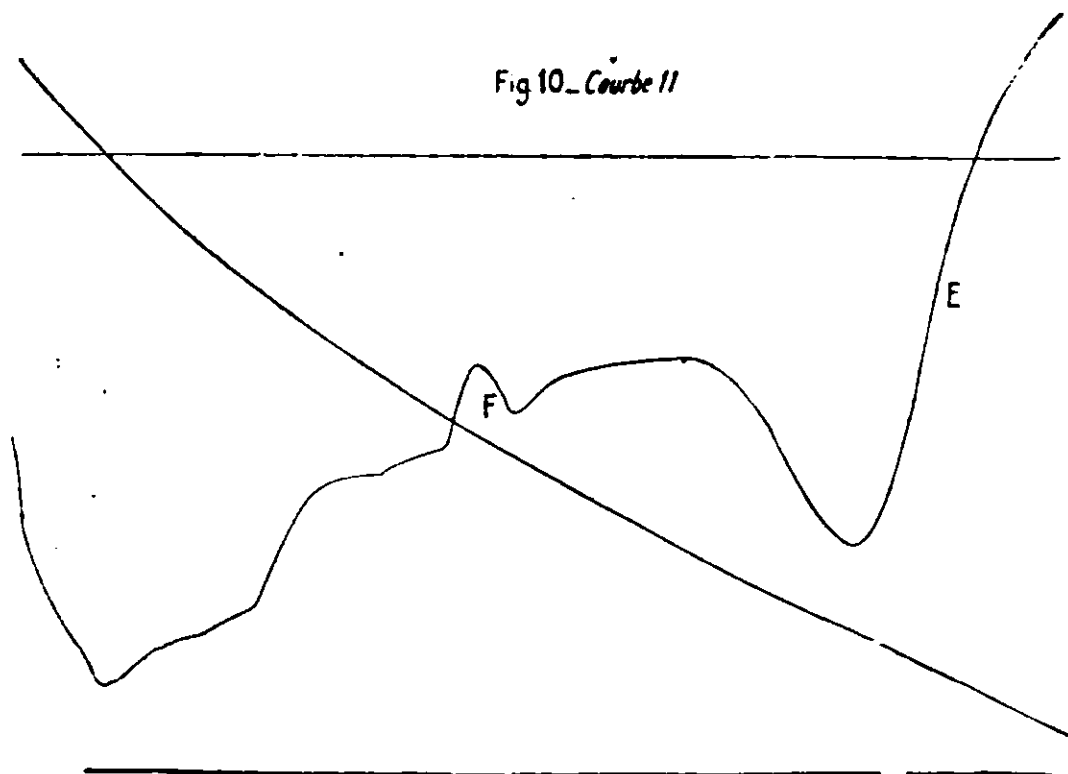
Analyse. — Le phosphate est dissous dans l'acide chlorhydrique bouillant. L'anhydride phosphorique est dosé sur une portion par le réactif molybdique après élimination des ions chlore. Le fer est dosé sur une portion par la méthode Margueritte.

Résultats :

	1 ^{re} préparation	2 ^e préparation
P ₂ O ₅	0,388	0,346
Fe ₂ O ₃	0,428	0,387
H ₂ O	0,187	0,263
	<u>1,003</u>	<u>0,996</u>
Happort $\frac{\text{Masse de Fe}_2\text{O}_3}{\text{Masse de P}_2\text{O}_5}$ =	1,10	1,12
Rapport théorique	1,12	

Déshydratation de l'orthophosphate précipité :

La courbe 11 (fig. 10) donnée par l'analyse thermochimique du produit précipité montre une importante absorption de chaleur (E) terminée vers 200°. A 485°, on note un dégagement modéré (F) précédé d'un léger refroidissement. Vers 650°, un refroidissement non suivi d'un réchauffement équivalent provoque un décalage de la courbe. Enfin, vers 900°, un autre décalage correspond à un important échauffement.



La première absorption (E) est attribuable au départ de l'eau qui imprègne le précipité même séché à 100°; la quantité d'eau éliminée varie entre 20 0/0 et 30 0/0 suivant les échantillons de phosphates; le produit déshydraté est toujours amorphe.

La seconde absorption correspond à une nouvelle élimination d'eau d'environ 2 0/0, elle est suivie immédiatement d'un dégagement de chaleur (F). Ce dernier ne donne pas de produit cristallisé, mais si l'on maintient le phosphate à 525°, pendant 6 heures, le produit obtenu cristallise partiellement; le cliché de rayons X observé alors (n° V) est totalement différent de celui de l'orthophosphate cristallisé (n° IV). Si l'on prolonge le recuit à 525°, ce spectre laisse progressivement la place au spectre habituel de l'orthophosphate hexagonal (n° IV). La première

forme cristalline est donc instable et, après 20 heures de chauffage, la cristallisation de la seconde forme est complète.

Les deux accidents signalés à 625° et 900° n'accompagnent aucune réaction chimique; le premier se produit au moment de la cristallisation rapide du phosphate hexagonal, cristallisation qui s'accompagne d'une augmentation importante de la densité apparente, qui est plus que triplée. Le refroidissement observé est attribuable à un mauvais contact de la substance avec le couple différentiel dû au tassement de la masse. Le deuxième accident marque le début du frittage qui provoque un nouveau tassement de la substance; le phosphate qui était blanc-crème devient noir et vitreux; sa cristallisation n'en est pas modifiée, même si le chauffage a dépassé 1000°.

Lorsque l'orthophosphate a été recuit suffisamment, par exemple par un chauffage de 3 heures à 750°, il est parfaitement cristallisé. Si on le soumet alors à l'analyse thermique différentielle, on obtient la courbe 12 de la figure 6. Cette courbe est identique à la courbe 8, à l'exception du frittage qui se produit ici à 920°.

On remarque que, lorsque l'orthophosphate a été préparé par voie sèche, le frittage se produit seulement à une température plus élevée. Il est vraisemblable que la présence d'impuretés favorise cette transformation, les phosphates précipités ne pouvant être complètement lavés, car ils s'hydrolysent très facilement. A cette réserve près, le phosphate obtenu par calcination de l'orthophosphate précipité est bien identique à celui résultant de la combinaison du métaphosphate avec l'oxyde ferrique.

En résumé : le chauffage de l'orthophosphate précipité, lequel est amorphe, provoque d'abord une déshydratation puis, à 485°, une transformation exothermique à la suite de laquelle le phosphate commence à cristalliser; il cristallise d'abord sous une première forme, qui, instable, se transforme rapidement en orthophosphate hexagonal. La vitesse de cristallisation, d'abord faible au voisinage du point de transformation, croît rapidement lorsque la température s'élève et devient importante vers 700°.

F. — Déshydratation et cristallisation du pyrophosphate précipité.

Préparation du pyrophosphate précipité. — Il n'existe pas dans la littérature de méthode de précipitation permettant d'obtenir à coup sûr du pyrophosphate, et cela se comprend si on observe avec S. R. Carter et H. H. Hartshorne (2) qu'à 70°, le système P_2O_5 , Fe_2O_3 , OH_2 ne dépose aucun corps ayant la composition du pyrophosphate.

La méthode de préparation que j'ai adoptée est analogue à celle décrite par Millot (8) (100 cm³ d'acide $P_2O_5H_4$ ($D = 1,45$) sont chauffés vers 100°, j'y ajoute peu à peu 12,5 g d'oxyde ferrique pur de « l'oxalate »; j'agite de temps en temps. Lorsque la dissolution est complète, je ramène au volume primitif en ajoutant de l'eau distillée; le liquide obtenu est rose. J'ajoute à ce liquide un litre d'eau bouillante et je laisse 10 minutes à l'ébullition. Le précipité décanté est filtré, lavé une fois à l'eau chaude, trois fois à eau froide et séché à 105°. La poudre blanche obtenue a une composition voisine de 3 P_2O_5 , Fe_2O_3 , O_2H_2 ; elle est parfaitement amorphe et d'aspect colloïdal.

Analyse. — Même méthode que pour l'analyse de l'orthophosphate.

Résultats :

	1 ^{re} préparation	2 ^e préparation
P_2O_5	0,471	0,455
Fe_2O_3	0,976	0,997
H_2O	0,157	0,197
	<u>1,004</u>	<u>0,989</u>
Rapport $\frac{\text{Masse de } Fe_2O_3}{\text{Masse de } P_2O_5} =$	0,80	0,74
Rapport théorique	0,75	

Déshydratation du pyrophosphate précipité:

La courbe 13 (fig. 11), obtenue au cours du chauffage d'un pyrophosphate précipité, montre une absorption de chaleur (E) due à la déshydratation qui se termine vers 250°; un dégagement de chaleur (G) commence à 520°, il se prolonge en dessinant une sorte de trapèze, puis se termine à 710°, température où se produit un dégagement de chaleur important (H), représenté par une pointe accentuée. L'examen aux rayons X des échantillons prélevés après chacune de ces transformations montre :

1° Que le produit de déshydratation du pyrophosphate précipité est tout d'abord amorphe;

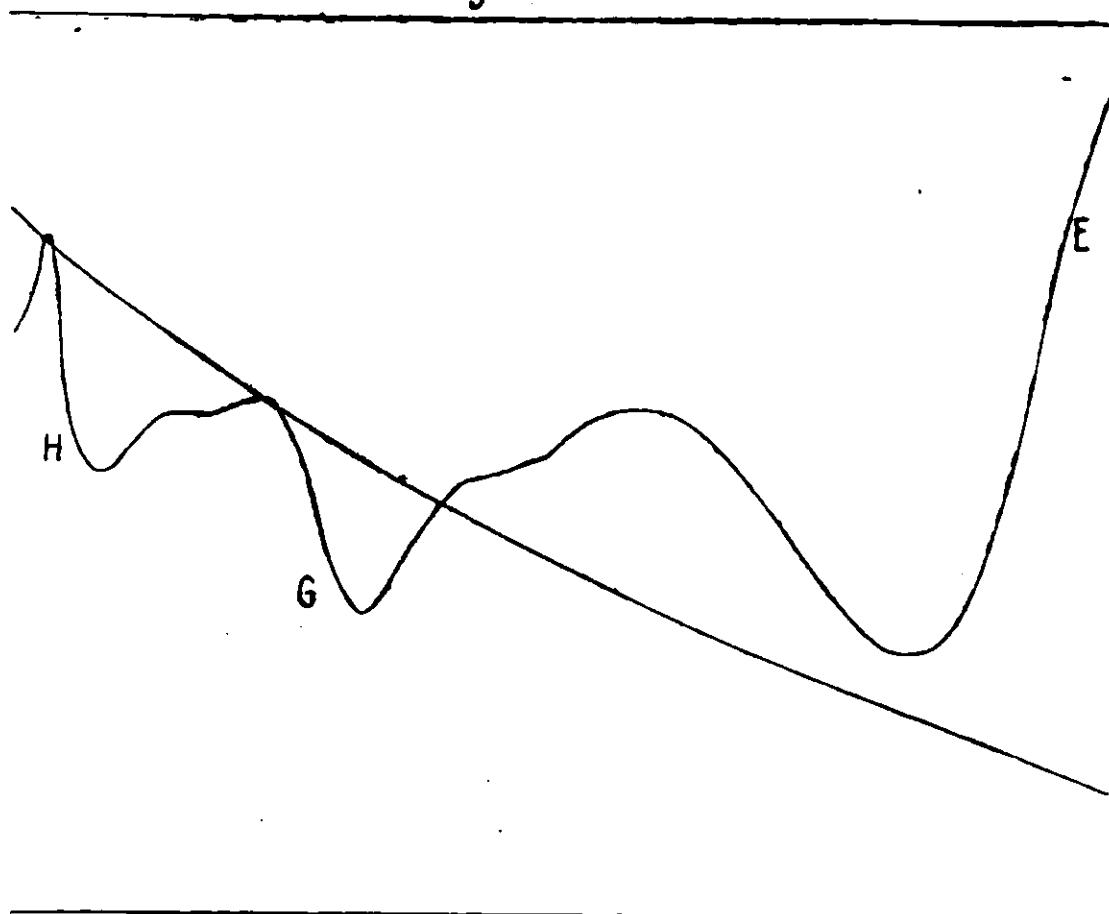
2° Qu'il se transforme ensuite, avec un premier dégagement de chaleur (G), en une substance renfermant surtout de l'orthophosphate hexagonal mêlé d'un peu de pyrophosphate cristallisé: il y a vraisemblablement du métaphosphate dissous dans l'un des constituants;

3° Que l'orthophosphate réagit sur le reste de la substance avec un dégagement de chaleur (H) pour donner un pyrophosphate bien cristallisé.

En résumé, le chauffage du pyrophosphate précipité, lequel est amorphe, provoque d'abord une déshydratation puis, à 520°, une transformation exothermique qui donne une substance contenant surtout de l'orthophosphate cristallisé; à 716°, cette substance se transforme en pyrophosphate cristallisé avec un nouveau dégagement de chaleur.

Il est à remarquer que, comme dans la combinaison $2(\text{PO}_3)_2\text{Fe} + \text{Fe}_2\text{O}_3$, il se forme d'abord de l'orthophosphate qui réagit ensuite pour donner du pyrophosphate à une température plus élevée.

Fig 11. Courbe 13.



Remarques au sujet de ces réactions entre solides.

Toutes les réactions étudiées plus haut appartiennent à la catégorie des « réactions entre solides », les substances traitées n'étant jamais véritablement fondues; dans le seul cas où la fusion du mélange a été obtenue, le produit s'est partiellement décomposé (phosphate basique). Dans une étude générale des réactions entre solides, R. Perrin (9) note les principaux facteurs qui agissent sur ces réactions:

L'élévation de température augmente naturellement beaucoup les vitesses de réaction; on le constate ici à propos de la cristallisation de l'orthophosphate; la croissance des cristaux, extrêmement lente au voisinage du point de transformation (600°), devient rapide vers la température de 700°.

La pression, si elle n'atteint pas une valeur élevée, ne semble pas avoir d'ordinaire une grosse influence. Comme je l'ai constaté également dans ce travail, la vitesse et le « fini » des réactions ne semblent pas sensiblement modifiés, que les mélanges réagissants soient légèrement tassés ou fortement comprimés à la main.

Le mode de préparation des corps réagissants a, en général, une grande importance. J. A. Hedwall (10) remarque que la réactivité d'une substance est d'autant

plus grande qu'elle a été préparée à plus basse température. Le fait se vérifie ici pour la formation du pyrophosphate; j'ai constaté en effet une différence de plus de 100° entre la température de formation du pyrophosphate, selon qu'on le prépare à partir de composés précipités ou de composés obtenus par voie sèche.

De même, la préparation de l'ortho et du pyrophosphate s'effectue à des températures inférieures à 800°, lorsque la combinaison se produit entre des constituants provenant de l'évaporation de solutions d'alun ferrique ammoniacal et de phosphate d'ammonium préalablement mélangées (chap. V); par contre, il faut atteindre 830° et 840°, lorsque ces constituants sont de l'oxyde ferrique et du métaphosphate, obtenus par voie sèche.

Nous avons vu de même que le sesquioxyde de fer précipité à froid se combine complètement à l'anhydride phosphorique; la combinaison est incomplète pour un oxyde précipité à chaud, elle est nulle pour un oxyde cristallisé par chauffage.

Par contre, la température de recuit du sesquioxyde ferrique ne semble pas avoir d'influence bien nette sur la température de combinaison de Fe_2O_3 avec le métaphosphate ferrique. Les écarts constatés pourraient plutôt provenir de la qualité du contact, c'est-à-dire de la perfection du mélange au cours du broyage entre des substances dont la dureté est très variable: les oxydes amorphes sont en effet plus durs que les oxydes cristallisés à basse température, lesquels sont d'autant plus durs et plus denses qu'ils sont calcinés à température plus élevée. On constate que les températures de réaction varient dans le même sens. Il est à noter également que les oxydes recuits à température élevée (supérieure à 800°) se combinent de moins en moins complètement en dépit de la prolongation du chauffage.

Forestier et R. Lille (11) ont souligné que la présence d'un point de transformation polymorphique ou d'un point de Curie favorise les réactions entre solides. Nous remarquons en effet que la réaction de formation de l'orthophosphate, entre 650° et 780°, est voisine du point de Curie de Fe_2O_3 (672°).

Au sujet du mécanisme de ces réactions, on peut faire les remarques suivantes:

Dans les réactions entre solides, toutes les possibilités de combinaisons dépendent de la qualité des contacts et trois facteurs peuvent intervenir pour rendre possibles et pour faciliter ces réactions: l'eau adsorbée, la tension de vapeur, la diffusion.

Pour les réactions se produisant à la température ordinaire ou bien à température peu élevée, la présence d'eau adsorbée ou d'une tension de vapeur est indispensable pour que la réaction se produise. Taradoire a étudié de très près (12) le rôle de l'eau dans un très grand nombre de réactions se produisant entre solides à la température ordinaire; ce rôle est surtout celui d'un facteur ionisant. Dans ce cas, les réactions sont identiques à celles qui se produisent en solution. D'après le même auteur, il est nécessaire que l'un des constituants possède une tension de vapeur pour que se produisent d'autres réactions où l'eau n'a pas d'influence. (Exemple: $\text{Cl}_2\text{Hg} + 2 \text{IK} = \text{I}_2\text{Hg} + 2 \text{ClK}$.)

Ces deux facteurs peuvent intervenir aussi dans des réactions se produisant à température plus élevée, par exemple lorsque le zinc agit à chaud sur le cuivre (action des vapeurs de zinc, J. Bernai) (13); dans ce cas, la réaction progresse évidemment avec l'élévation de température.

Aucun des corps dont je me suis occupé, P_2O_5 mis à part, n'a de tension de vapeur suffisante pour expliquer facilement les faits constatés; ceux-ci peuvent se ramener à deux cas:

1^{er} cas: réaction brutale: P_2O_5 et Fe_2O_3 .

2^e cas: réactions progressives.

Dans tous les cas, l'élévation de température jouant un rôle important et la propagation de la chaleur dans des milieux pulvérulents étant assez lente, il faut tenir compte du fait que les phénomènes se produisent sans dispersion de chaleur.

1^{er} cas: Combinaison de Fe_2O_3 et de P_2O_5 .

La combinaison de Fe_2O_3 et de P_2O_5 , qui se produit à température relativement basse, peut être influencée par les petites quantités d'eau qui subsistent dans l'oxyde ferrique, même desséché à poids constant. L'oxyde ferrique étant amorphe et colloïdal, sa dessiccation ne peut être parfaite: au contact de l'anhydride phosphorique, il doit se former une certaine quantité d'acide métaphosphorique qui interviendrait dans la réaction.

En outre, la dilution de l'oxyde ferrique dans une substance, même inerte, augmente la capacité calorifique de la masse, ce qui ralentit la propagation de la chaleur produite par la cristallisation. Les échauffements locaux étant moins importants, la vitesse de cristallisation est plus faible; on s'explique ainsi le retard toujours observé avec lequel cette cristallisation se produit lorsqu'on mélange l'oxyde ferrique avec une autre substance.

Au moment où l'oxyde cristallise, l'eau adsorbée est brusquement libérée; elle forme avec P_2O_5 de l'acide métaphosphorique qui réagit (au-dessus de 250°, on a vu que l'acide métaphosphorique se combine à l'oxyde ferrique pour donner du métaphosphate). Le métaphosphate formé étant anhydre et cristallisé, l'eau qui

est intervenue se trouve à nouveau libérée, et le même phénomène se reproduit jusqu'à ce que tout l'oxyde soit combiné.

Cette réaction est tout à fait comparable à celles qu'a étudiées Taradoire et présente les mêmes caractères: l'eau est indispensable (l'oxyde cristallisé qui ne contient pas d'eau adsorbée ne réagit pas), le produit de la réaction est identique à celui obtenu par voie humide dans les mêmes conditions de température.

2° cas: *Réactions progressives*:

(oxyde ferrique — métaphosphate.

métaphosphate — orthophosphate.

oxyde ferrique — orthophosphate).

Ces réactions se produisent à température plus élevée, la diffusion entre solides doit jouer le rôle principal.

Ces réactions ont des caractères communs: la combinaison est étalée le long de l'échelle des températures; elle commence avec lenteur, puis elle s'accélère vers une température déterminée et caractéristique; enfin, elle se ralentit et ne peut s'achever que grâce à un recuit prolongé, par exemple:



J'ai exposé à propos de la formation de PO_4Fe comment on peut expliquer, au moyen des phénomènes de diffusion mutuels entre des grains de grosseurs variées, l'allure de courbe en cloche de la vitesse de réaction: la combinaison débute à la surface des grains mais elle est alors nécessairement très incomplète, puis, la température s'élevant, la vitesse de diffusion augmente; la chaleur dégagée localement par la réaction accélère encore le phénomène et, bientôt, presque tous les grains ont réagi. A ce moment, la réaction étant très faible et un recuit prolongé est nécessaire pour combiner les grains restants qui sont évidemment les plus gros.

(1) P. CAMERON et J. M. BELL, *Chemistry*, 1907, 11, 365. — (2) S. R. CARTER et H. HARTSHORNE, *Chem. Soc.*, 1923, 123, 2223. — (3) P. BRASSEUR, *Bull. Soc. Chim.*, 1944, 11, 2. — (4) V. CAGLIOTI, *Alli. Ac. Lincei*, 1935, 22, 146. — (5) H. WENTRUP, Thèse Berlin, novembre 1934. — (6) TOURNAY, Thèse Paris, 1939. Vromant et C^{ie}, Bruxelles. — (7) L. CLOUTIER et P. JOLIBOIS, *C. R.*, 1932, 195, 1028; *Ann. de Chimie*, 1933, 19, 55. — (8) MILLOT, *Bull. Soc.*, 1874, 22, 243. — (9) PERRIN, Conférence, centre de perfectionnement technique, fascicule 326, 1937. — (10) J. A. HEDWALL, *Z. Angew. Chem. Neue Folge*, 1936, 49, 875. — (11) H. FORESTIER et P. LILLE, *C. R.*, 1928, 204, 265; 205, 848. — (12) TARADOIRE, *Bull. Soc. Chim.*, 1939, 6, 866; 1940, 7, 720. — (13) J. D. BERNAL, *Trans. Faraday. Soc.*, 1938, 31, 834.

N° 66. — *Recherches chimiques dans la série des antivitaminiques K*; par C. MENTZER P. MEUNIER, J. LECOCQ et M^{lle} D. BILLET. (26.10.44.)

Dans les précédentes communications, deux d'entre nous ont décrit la synthèse de plusieurs dérivés du noyau chromane préparés en vue d'établir les rapports entre leur structure chimique et leur activité antivitaminique K (1). Ces recherches sont encore en pleine évolution et ont suscité également un certain nombre de travaux dans plusieurs laboratoires étrangers. D'après Jansen et Jensen (2), il apparaît que la propriété antivitaminique K est liée spécifiquement à la molécule de méthylène-3.3'-bis-hydroxy-4.4'-coumarine (1). Les autres substances dérivées du noyau pyrone et ressemblant plus ou moins à I se sont révélées entièrement inactives (*).

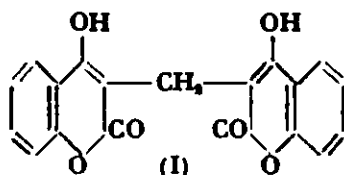
Entre temps, nous avons trouvé nous-mêmes quelques dérivés doués d'une notable activité antivitaminique K, ce qui prouve que la spécificité d'action invoquée en faveur de I est moins grande que ne le pensaient Jansen et Jensen.

Voici les faits qui nous ont guidés dans nos recherches: Stahmann, Huebner et Link (3) ont montré qu'en méthylant les deux OH énoliques de I l'activité disparaît. Nous avons donc maintenu les groupements oxhydriles, responsables des propriétés physiologiques, dans toutes les molécules nouvelles dont nous avons fait la synthèse. L'estérification partielle de ces groupements ne change pas l'action physiologique de I: ainsi le dérivé monoacétylé, monopropionylé et monobutyrylé de I ont été préparés. Les deux premiers sont aussi actifs que I, le troisième l'est un peu moins. Par contre, les dérivés diacétylés, dipropionylés et dibutyrylés sont tous les trois dépourvus de propriétés antivitaminiques K. Il faut donc qu'une fonction énolique au moins soit libre.

Un autre fait dont nous avons tenu compte est l'inactivité des dérivés de I amputés de deux noyaux benzéniques (2). Nous avons donc respecté la structure

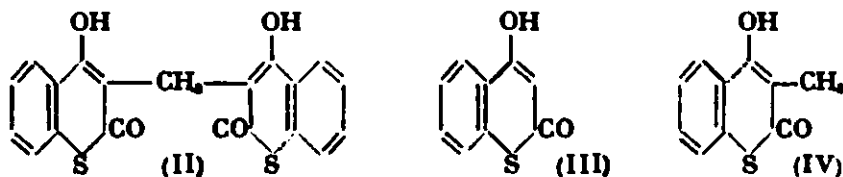
(*) Seule l'éthylidène 3.3'-bis-hydroxy-4.4'-coumarine est capable d'abaisser légèrement le taux de prothrombine sanguin.

tétracyclique telle qu'elle existe dans la molécule de méthylène-3.3'-bis-hydroxy-4.4'-coumarine (I) elle-même.



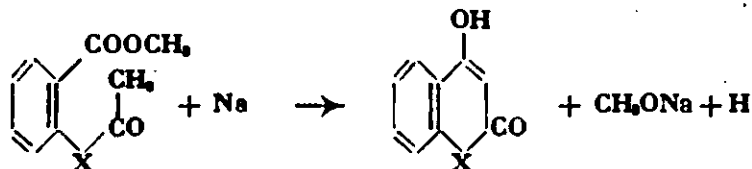
Voici maintenant la description du mode d'obtention des principales substances nouvelles dont la synthèse a été tentée à la suite des considérations précédentes.

A. — *Méthylène-3.3'-bis-dihydroxy-4.4'-thio-1-coumarine* (II).



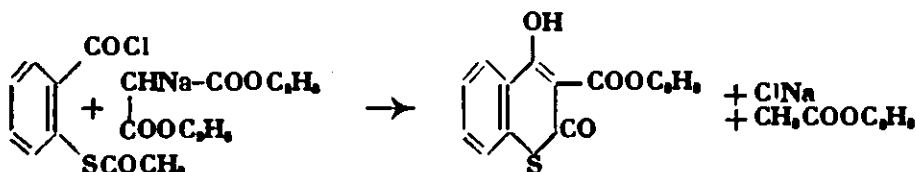
Comme le montre sa formule, ce corps résulte du remplacement des deux oxygènes pyroniques de I par deux atomes de soufre, et peut être considéré comme un isostère de I. Nous l'avons préparé par action du formol sur la thio-1-hydroxy-4-coumarine (III), substance jusqu'ici inconnue, dont la synthèse a été très laborieuse.

Nous voulions d'abord la réaliser par cyclisation au moyen de sodium métallique de l'acétyl-thio-salicylate de méthyle, conformément à l'équation générale suivante :



Malheureusement, cette réaction, qui par ailleurs donne d'excellents résultats quand X correspond à un groupement -NH (Camps) (4) ou à un atome d'oxygène (Pauly et Lockemann (5), Mentzer et Meunier (1), ne se laisse pas généraliser au cas où X est un atome de soufre. La méthyl-3, hydroxy-4-thio-1-coumarine (IV) a cependant pu être obtenue grâce à ce procédé, mais avec un rendement extrêmement faible.

Nous sommes enfin arrivés au but cherché en utilisant une technique dérivant de la synthèse de l'acide benzotétronique selon Anschütz (6). Elle consiste à condenser le chlorure de l'acide acétyl-thio-salicylique avec le malonate d'éthyle sodé conformément à la réaction :

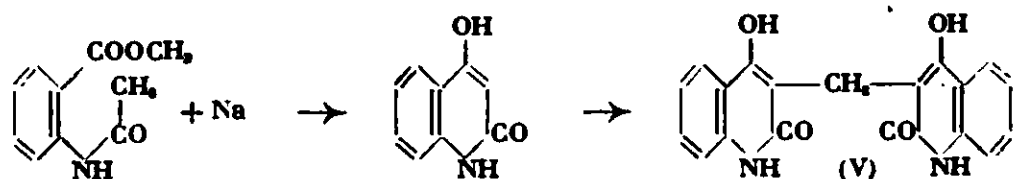


De cette façon, nous avons obtenu le thio-1-hydroxy-4-coumarine-carbonate d'éthyle-3 qui, sans purification préalable, a été décarboxylé en thio-1-hydroxy-4-coumarine. L'action du formol sur ce dernier dérivé se fait en solution aqueuse à 100°. Le corps II ainsi obtenu a été également transformé en son dérivé dipropionylé par action de l'anhydride propionique bouillant.

B. — *Méthylène-3.3'-bis-tétrahydroxy-2.2'-4.4'-quinoléine* (V).

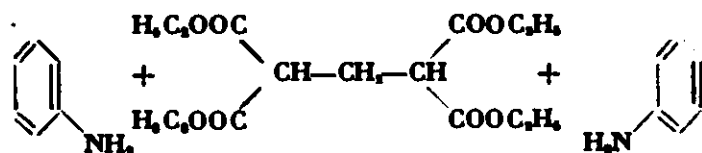
Semblable de par sa configuration spatiale à l'antivitamine K (I), cette substance n'est pourtant pas un dérivé coumarinique, mais doit être classée dans le groupe des oxy-quinoléines. La préparation, relativement facile, a été effectuée en partant de l'acétyl-anthranilate de méthyle, que nous avons cyclisé, au moyen de sodium, suivant une méthode connue (*).

(*) Camps (4) qui a été le premier à s'occuper de telles condensations opère en solution toluénique à l'ébullition; nous avons trouvé qu'il est plus avantageux de travailler sans solvant, à la température de 170°-180°.

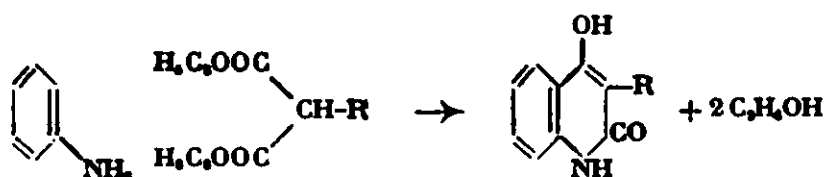


La dihydroxy-2.4-quinoléine réagit ensuite avec le formol, exactement comme l'acide benzotétronique.

Des essais de condensation de deux molécules d'aniline avec une molécule de méthylène-malonate d'éthyle n'ont pas abouti au corps cherché.

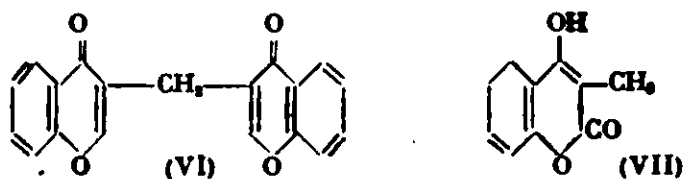


Ce fait démontre que la méthode de Baumgarten (7) qui permet de préparer les dihydroxyquinoléines 2.4 substituées en position 3, d'une façon très élégantes



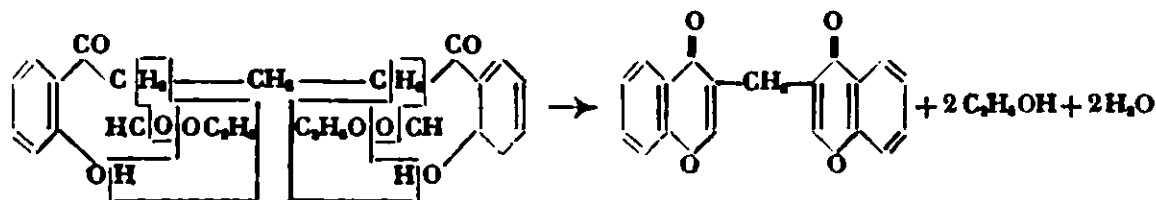
ne se laisse pas généraliser à la synthèse de molécules d'hydroxyquinoléines double, reliées par une chaîne aliphatique en position 3.3'.

C. — Méthylène-3.3'-bis-chromone ou « di-chromone » (VI).



La préparation de cette substance a été entreprise pour les raisons suivantes : la méthyl-3-hydroxy-4-coumarine (VII), obtenue par scission de l'antivitamine K (I), non seulement ne possède plus de propriétés antivitaminiques, mais se comporte comme une véritable vitamine K. En considérant VII comme une coumarine simple et I comme une dicoumarine, on peut conclure que le « doublement » de la molécule a eu pour résultat un renversement d'action : disparition du pouvoir vitaminique et apparition du pouvoir antivitaminique. Une inversion analogue a lieu par doublement du phéticol (8). Or, nous avons vu précédemment que la méthyl-3-chromone est également une vitamine K (9). Si le renversement d'action par « doublement » est un phénomène général, la « di-chromone » (VI) devrait donc être également douée de propriétés anti-coagulantes. Disons en passant que l'expérience a confirmé cette hypothèse.

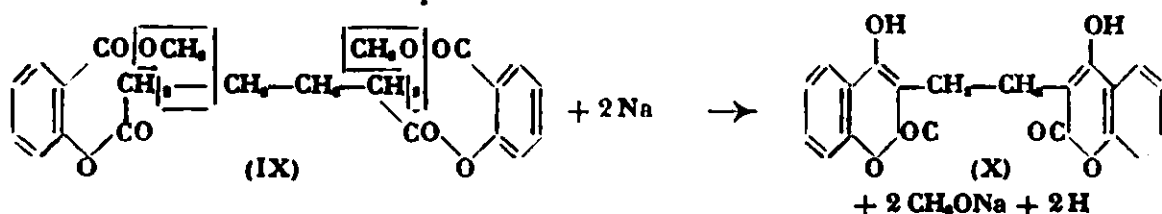
En ce qui concerne la synthèse de VI, nous l'avons réalisée en partant de I, par rupture des deux cycles pyroniques, transformation de la molécule en disalicoyl-propane (VIII) et recyclisation de ce dernier en « di-chromone » au moyen du formate d'éthyle, suivant une méthode générale de synthèse des chromones décrite récemment par deux d'entre nous (10).



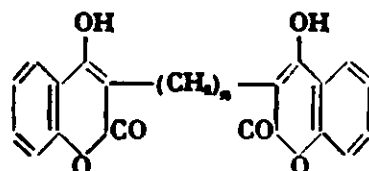
D. — Éthylène-3.3'-bis-dihydroxy-4.4'-coumarine (X).

Ce dérivé, isomère de l'éthylidène 3.3'-bis-dihydroxy-4.4'-coumarine de Jansen et Jensen, a été obtenu en partant de l'adipoyl-disalicylate de méthyle (IX) par

cyclisation au moyen de sodium métallique. L'ester IX lui-même a été synthétisé par action du dichlorure de l'acide adipique sur le salicylate de méthyle; les réactions suivantes rendent compte de ces faits :

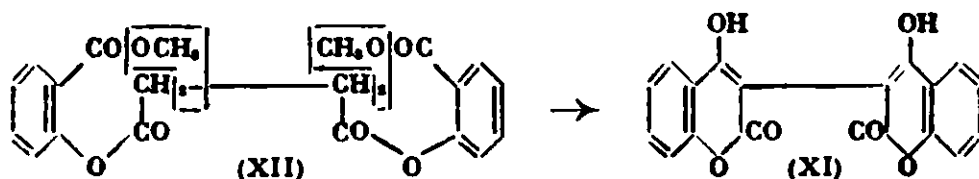


Cette méthode devrait pouvoir s'appliquer d'une façon générale à la synthèse de molécules doubles d'hydroxycoumarines de formule générale :

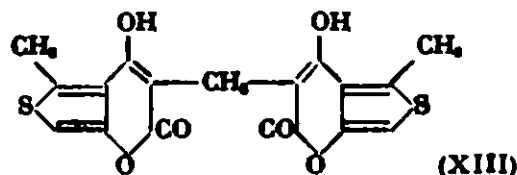


Il faut, cependant, noter à cette occasion que la préparation de la di-hydroxycoumarine (XI) ($n = 0$), en partant du succinoyl-disalicylate de méthyle (XII) n'a jamais abouti à aucun résultat.

D'autre part, les rendements en éthylène 3,3'-bis-di-hydroxy-4,4'-coumarine sont eux-mêmes très faibles (de 2 à 5 0/0 de la théorie), si bien que nous avons renoncé à préparer les termes plus élevés de cette série.

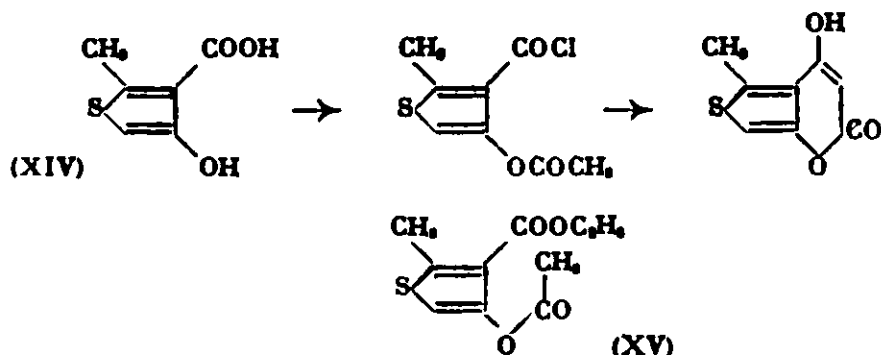


E. — Essais de synthèse de la méthylène-3,3'-bis-di-hydroxy-4,4'-thio-6-méthyl-6-coumarine (XIII).
(avec la collaboration de Dat Xuong).



Ce dérivé, si nous avons pu l'obtenir, aurait été le premier représentant de la classe des thio-6-coumarines. Sa synthèse a été tentée de deux façons différentes :

Tout d'abord, nous voulions acétyler l'acide hydroxy-3-méthyl-5-thiophène-carbonique-4 (XIV), transformer le dérivé acétylé en chlorure d'acide et combiner ce dernier avec le malonate sodé par la méthode d'Anschutz.



Malheureusement, l'acide XIV, déjà très difficile à préparer à l'état pur étant donné sa fragilité (*), ne se laisse acétyler ni par l'anhydride acétique ni par le

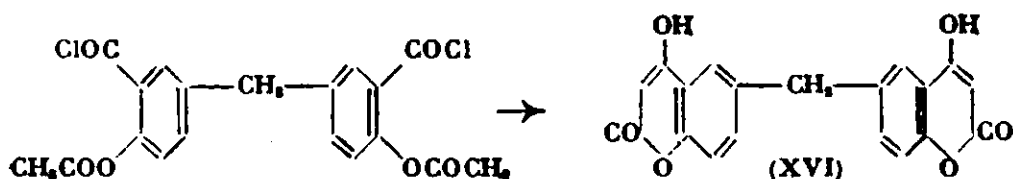
(*) La simple recristallisation dans l'eau chaude le décompose partiellement en produits empyreumatiques.

chlorure d'acétyl. Devant cet échec, nous avons essayé d'acétyle directement l'ester éthylique de l'acide XIV; là encore, nous avons tout d'abord rencontré quelques difficultés; en effet, un chauffage trop prolongé par l'anhydride acétique décompose le produit; nous avons donc déterminé les conditions à respecter pour réaliser l'acétylation totale en prélevant périodiquement au sein du mélange réactionnel une goutte de liquide et en déterminant le moment où du perchlorure de fer additionné à cette goutte, débarrassée de l'excès d'anhydride acétique par lavage à l'eau, ne donne plus la réaction colorée de l'ester non acétylé.

Nous avons ainsi trouvé que 25 minutes d'ébullition sont nécessaires et suffisantes pour une telle opération. L'ester acétylé (XV) peut être rectifié sans décomposition et cristallise très facilement à l'état pur.

Malheureusement, la cyclisation par le sodium suivant Pauly et Lockemann a complètement échoué. Fait curieux, nous avons pu récupérer, à la fin de tous ces essais de cyclisation, une partie de la matière première sous forme d'ester éthylique de l'acide XIV, ce qui prouve la grande stabilité de cet ester vis-à-vis du sodium métallique, même à la température de 180°.

F. — *Essais de synthèse de la méthylène 6.6'-bis-[dihydroxy-4.4'-coumarine] (XVI).*



Isomère de l'antivitamine K naturelle (I), ce corps devait pouvoir se préparer selon la méthode d'Anschutz par condensation d'une molécule de dichlorure de l'acide méthylène-bis-[acétylsalicylique] avec deux molécules de malonate d'éthyle sodé.

Par un tel procédé, nous avons effectivement obtenu une petite quantité d'une substance dont la teneur en carbone, déterminée par l'analyse, est conforme à la théorie. Par contre, le pourcentage de l'hydrogène s'écarte notablement du chiffre calculé, si bien que nous ne pouvons tirer, en attendant, aucune conclusion concernant la structure de ce dérivé. Aussi, nous nous proposons de reprendre son étude dès que les circonstances le permettront.

En résumé, les diverses substances qui font l'objet de la présente communication se ressemblent dans ce sens qu'elles possèdent toutes 4 cycles reliés deux à deux par une chaîne méthylénique ou éthylénique.

Comme nous l'avons déjà montré ailleurs, elles sont presque toutes capable d'abaisser dans une certaine mesure le taux de prothrombine sanguin *in vivo*. Elles agissent donc comme des antivitamines K, à la façon de la méthylène-3.3'-bis [dihydroxy-4.4'-coumarine].

Le dérivé soufré (II), la diquinoléine (V) et la dichromone (VI) sont particulièrement intéressants à ce point de vue. Ce fait prouve que la propriété anticoagulante n'est pas liée nécessairement à la présence d'un groupement oxylactone ou oxypyrone. Il faudra donc dorénavant envisager la spécificité d'action dans ce domaine dans un sens beaucoup plus large que les travaux de Jansen et Jensen nous incitaient à le faire.

En respectant un certain nombre de conditions (présence d'au moins un groupement énolique libre, analogie de forme avec la molécule I), il est possible de synthétiser toute une gamme d'antivitamines K. Il y a là, pour l'avenir, une voie de recherches particulièrement intéressantes, étant donné que, parmi les nombreuses substances chimiques susceptibles d'être préparées, il y en aura probablement quelques-unes qui pourront intéresser le médecin en quête de remèdes contre les thromboses.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Obtention des esters de l'antivitamine K naturelle (I).

Par suite de la présence de deux groupements énoliques dans la molécule, l'antivitamine (I) peut donner soit des mono, soit des di-esters. A cet effet il est possible de dissoudre la méthylène-3.3'-bis-dihydroxy-4.4'-coumarine dans la pyridine et d'ajouter à cette solution le chlorure de l'acide à estérifier. Mais en pratique il est plus simple de traiter I par 10 fois son poids d'un anhydride d'acide. En faisant bouillir la solution obtenue pendant 24 heures au reflux, la totalité de l'antivitamine se transforme en di-ester. Par contre une ébullition de très courte durée (de deux

à cinq minutes, par exemple) permet d'isoler jusqu'à 70 0/0 de mono-ester qui se forme toujours en même temps qu'une petite quantité de di-ester. La séparation des deux formes est très simple du fait que les monoesters sont en général bien plus solubles dans l'alcool que les di-esters; ainsi 20 g d'alcool à 95° peuvent dissoudre à chaud environ 0,40 g de dérivé monopropionylé, alors que dans les mêmes conditions le dipropionate est pratiquement insoluble.

Par ailleurs les diesters sont entièrement insolubles dans la soude à 4 0/0, même à chaud, alors que la présence d'un seul groupement énoïque libre permet une certaine solubilité dans les alcalis caustiques. Enfin il existe une méthode de différenciation basée sur la coloration que donne l'oxhydrile énoïque libre avec le perchlorure de fer. Cette réaction étant très difficile à mettre en évidence, voici la technique qui nous a donné les meilleurs résultats: dans un tube à essai introduire une vingtaine de mg de substance; ajouter 5 gouttes de HONa à 4 0/0 puis 10 cm³ d'eau distillée et enfin 5 gouttes de perchlorure de fer officinal dilué au 1/3. Agiter, le liquide trouble revêt aussitôt une coloration violette intense si la réaction est positive; dans le cas contraire il se forme simplement un précipité jaune brique. Cette réaction est positive avec l'antivitamine K et ses monoesters, négative par contre avec les di-esters.

En tenant compte des considérations précédentes, les dérivés suivants ont été isolés:

Dérivé monoacétylé $C_{11}H_{11}O_6$. — Aiguilles blanches soyeuses, légèrement solubles dans l'alcool bouillant, solubles dans le dioxane et la pyridine. F. 225°.

Trouvé C 66,21 H 3,52 Calculé C 66,66 H 3,70

Dérivé diacétylé $C_{12}H_{11}O_6$. — Aiguilles blanches, insolubles dans l'eau et l'alcool, solubles dans le dioxane et la pyridine. F. 288°-289°.

Trouvé C 64,95 H 3,69 Calculé C 65,71 H 3,83

Dérivé monopropionylé $C_{12}H_{11}O_7$. — Fines aiguilles, insolubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool bouillant, solubles dans la pyridine et le dioxan. F. 192°.

Trouvé C 67,46 H 4,26 Calculé C 67,34 H 4,08

Dérivé dipropionylé $C_{13}H_{11}O_7$. — Aiguilles insolubles dans l'eau et dans l'alcool solubles dans la pyridine et le dioxan. F. 290°.

Trouvé C 66,68 H 4,32 Calculé C 66,96 H 4,46

Dérivé monobutyrylé $C_{14}H_{11}O_7$. — Aiguilles insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool bouillant. F. 232°.

Trouvé C 67,45 H 4,95 Calculé C 67,97 H 4,43

Thio-1-hydroxy-4-coumarine (ou acide thio-1-benzotétronique) $C_{11}H_7O_2S$. — 5 g d'acide acétylthiosalicylique préparé d'après Hinsberg (11) sont traités par 5,75 g de pentachlorure de phosphore en présence de 12 cm³ d'éther de pétrole anhydre.

La réaction a lieu à froid. Quand elle est terminée, on chasse l'oxychlorure de phosphore formé au bain-marie bouillant sous vide, puis on reprend immédiatement le chlorure d'acide obtenu par de l'éther et on ajoute la solution étherée à du malonate d'éthyle sodé préparé en partant de 1,65 g de sodium en poudre, avec 20 cm³ d'éther et 11,5 g de malonate d'éthyle. Le mélange est chauffé au reflux au bain-marie pendant 12 heures. L'hydroxy-4-thio-1-coumarine-carbonate d'éthyle-3 précipite sous forme de sel de sodium. Après essorage il est dissout dans le minimum de solution d'acide sulfurique à 5 0/0 nécessaire pour transformer la totalité du sodium en SO_3Na . L'ester libéré est épuisé à l'éther et transformé sans purification préalable en acide thio-1-benzotétronique. A cet effet la solution étherée séchée sur SO_3Na , est évaporée et le résidu est repris par 4,50 g de HOK en solution aqueuse à 5 0/0. Chauffer doucement au bain d'air pendant 8 heures, puis acidifier par un léger excès d'acide chlorhydrique; le gaz carbonique se dégage abondamment et le corps cherché précipite aussitôt. On le recristallise dans l'eau bouillante; après dessiccation il fond à 209°. Rendement: 1 g.

Trouvé S 17,82 Calculé S 17,97

Méthylène-3,3'-bis-[hydroxy-3,3'-thio-1,1-coumarine] $C_{18}H_{11}O_4S_2$. — Dissoudre 1 g du corps précédent dans 70 cm³ d'eau bouillante; ajouter à la solution limpide 1 cm³ de formol à 40 0/0; faire bouillir pendant deux minutes en agitant énergiquement. De gros flocons se séparent, essorer, sécher, recristalliser dans le dioxane; magnifiques aiguilles blanches. F. 322°.

Trouvé S 17,21 Calculé S 17,3

Dérivé di-propionylé $C_{22}H_{20}O_8S_2$. — Par action de l'anhydride propionique bouillant sur le corps précédent. F. 252° (après recristallisation dans l'anhydride propionique).

Trouvé S 13,4 Calculé S 13,33

Dihydroxy-2.4-quinoléine $C_{10}H_8O_2N$. — Ce corps a été déjà préparé par plusieurs procédés plus ou moins compliqués. Nous l'avons obtenu très aisément par la technique suivante, qui est une variante de la méthode de Camps (4), et qui ressemble également à la synthèse de l'acide benzotétronique selon Pauly et Lockemann :

Une molécule de N-acétylanthranilate de méthyle est portée à 170°-175°; on y introduit 0,75 atomes de sodium par petits fragments en agitant énergiquement jusqu'à ce qu'une masse homogène presque solide se soit formée. Laisser refroidir. Détruire l'excès de sodium par addition d'un peu d'alcool et reprendre la masse foncée par de l'eau en quantité nécessaire pour tout dissoudre. Épuiser à l'éther pour enlever les impuretés; filtrer la solution aqueuse et la neutraliser avec de l'acide chlorhydrique; le corps cherché précipite. Il est identique à celui qu'on obtient par la méthode de Camps.

Méthylène-3.3'-bis-[tétraoxy-2.2'-4.4'-quinoléine] $C_{18}H_{16}O_8N_2$. — S'obtient par action du formol sur une solution aqueuse saturée bouillante du corps précédent. Substance insoluble dans les solvants usuels, mais soluble dans la soude et la potasse diluées. F. au-dessus de 380°.

Trouvé N 8,73 Calculé N 8,38

Méthylène-3.3'-bis-chromone $C_{18}H_{12}O_6$. — 2 g de disalicoyl-propane préparé selon Stahmann Huebner et Link (2 ou 3) sont dissouts dans 30 g de formiate d'éthyle et la solution est additionnée de 1,60 g de sodium métallique, par petits fragments, en refroidissant avec de la glace. Abandonner ensuite à la température ordinaire pendant 3 jours. Verser le produit jaune foncé semi-fluide sur de la glace additionnée d'éther. La couche surnageante est lavée, séchée et évaporée. Le résidu recristallisé dans l'alcool fond à 215°.

Trouvé C 74,83 H 4,06 Calculé C 75 H 3,94

Adipoyl-disalieglylate de méthyle $C_{26}H_{30}O_8$. — 9 g de dichlorure de l'acide adipique sont chauffés en présence de 17 g de salicylate de méthyle au bain d'huile à 120° jusqu'à cessation du dégagement de l'acide chlorhydrique. Le résidu est traité par de la glace pilée et cristallise quand on l'additionne d'un peu d'éther dans le but de dissoudre les impuretés.

Recristallisé dans l'alcool il fond à 109°-110°. Rendement : 9 g.

Ethylène-3.3'-bis-[dihydroxy-4.4'-coumarine] $C_{20}H_{16}O_6$. — En partant de 5 g du composé précédent et de 0,6 g de sodium à 170°-175° conformément à la technique de Pauly et Lockemann (5). Quand la masse a atteint une consistance pâteuse, on la reprend par très peu d'alcool pour éliminer le sodium en excès; puis on ajoute de l'eau jusqu'à dissolution complète. La solution aqueuse, purifiée par épuisement à l'éther et filtration, est acidifiée par ClH. Il se sépare une huile qui se solidifie à la glacière; après recristallisation dans l'alcool, on obtient 0,30 g de cristaux blancs ne fondant pas encore à 300°.

Trouvé C 68,26 H 3,89 Calculé C 68,56 H 4

F. du dérivé diacétylé = 270°

Méthyl-2, carbéthoxy-3, acéthoxy-4-thiophène $C_{11}H_{10}O_4S$. — 8,5 g de méthyl-2 carbéthoxy-3 hydroxy-4-thiophène (préparé par la méthode décrite dans la précédente communication), sont chauffés à 101° au bain métallique au reflux, en présence de 30 g d'anhydride acétique jusqu'à ce que la réaction colorée au perchlorure de fer, caractéristique du groupement phénolique libre, soit devenue négative. La réaction dure 35 minutes; le liquide est ensuite versé dans un excès d'eau glacée, la couche huileuse est décantée, dissoute dans l'éther et lavée à l'eau puis au bicarbonate de sodium à 5 0/0. La solution étherée séchée sur SO_2Na_2 est évaporée, et le résidu rectifié sous vide. Eb.,: 200°.

Le distillat ne tarde pas à cristalliser. Rendement : 8 g.

F. (après une recristallisation dans l'alcool) = 27°-28°.

La préparation de l'acide méthyl-5, thio-6-benzotétronique par action du sodium sur le dérivé précédent à 170°-175° a échoué.

*Action du malonate d'éthyle sodé sur le dichlorure de l'acide méthylène bis-
[acétyl salicylique].*

L'acide méthylène-disalicylique a été préparé et acétylé conformément aux indications de Clemmensen et Hartmann (12). 7,8 g du dérivé diacétylé sont traités par 9,5 g de pentachlorure de phosphore dans l'éther de pétrole anhydre. La réaction se déclenche au bain-marie vers 50° et dure environ 1 heure. On filtre, évapore l'éther de pétrole le plus rapidement possible en évitant de trop chauffer. Le résidu est dissout dans l'éther et ajouté à du malonate d'éthyle sodé, préparé en partant de 20 g de malonate d'éthyle et 2,7 g de sodium en poudre dans l'éther; on chauffe pendant 12 heures et on essore après refroidissement. Le précipité est dissout dans de l'eau; la solution aqueuse épuisée à l'éther et filtrée, est acidifiée par ClH. Il se sépare une huile qui ne tarde pas à cristalliser. 6 g du corps brut obtenu sont chauffés doucement au bain-marie pendant 8 heures en présence de 4,4 g de HOK dans 27 cm³ d'eau. Après refroidissement on acidifie par ClH. Le gaz carbonique se dégage et le précipité obtenu est recristallisé dans l'alcool. Cristaux blancs. F. 145°.

Trouvé C 68,4 Trouvé H 5,57

La structure de cette substance reste à élucider.

(1) C. MENTZER et P. MEUNIER, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1943, **10**, 356. — (2) K. F. JANSSEN et K. A. JENSEN, *Zeitschrift Physiol. Chem.*, 1942, **277**, 66. — (3) STAHMANN, HUEBNER et LINK, *J. of biol. Chem.*, 1941, **133**, 513. — (4) CAMPS, *Arch. f. Pharm.*, 0000, **237**, 690. — Voir aussi: *Chem. Zentralblatt*, 1899, **II**, 462. — (5) PAULY et LOCKEMANN, *Berichte*, 1915, **48**, 31. — (6) ANSCHUTZ, *Berichte*, 1903, **33**, 465. — (7) BAUMGARTEN et RIEDEL, *Berichte*, 1942, **75**, 984-986. — (8) MEUNIER, MENTZER, BUU-HOI et CAONIAN, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1943, **25**, 384-392. — (9) MEUNIER et MENTZER, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1943, **26**, 80. — (10) MENTZER et MEUNIER, *Bull. Soc. Chim.*, [5], 1943, **10**, 356. — (11) HINSEERO, *Berichte*, 0000, **43**, 654. — (12) CLEMMENSEN et HARTMANN, *Am. Soc.*, 1911, **33**, 737.

(Laboratoire de Chimie biologique de la
Faculté des Sciences [Professeur M. Javillier].
Laboratoire de recherches des
Établissements Roussel.)

**N° 66. — Dosage colorimétrique du cuivre dans les aciers;
par M. JEAN (28.11.44.)**

Sont décrites ci-dessous deux méthodes de dosage colorimétrique direct du cuivre dans les aciers, basées l'une sur la réaction du diéthyledithiocarbamate de cuivre, l'autre sur la formation du thiocyanate double de cuivre et de pyridine, ces complexes colorés étant extraits directement au moyen de solvants. L'une et l'autre méthode n'exigent qu'un temps très court et sont d'une exécution aisée.

I. — Méthode au diéthyledithiocarbamate.

Le diéthyledithiocarbamate de sodium est étudié tout d'abord dans un travail concernant les dithiocarbamates en général, de Delepine (1), qui indique en outre son emploi en vue de la recherche des traces de cuivre et de fer (2). Ce réactif est utilisé par T. Callen et J. A. R. Henderson (3) pour le dosage colorimétrique de traces de cuivre.

La sensibilité de la réaction est telle qu'elle permet de déceler un millièrme de mg de cuivre dans 100 cm³ d'eau; la coloration se manifeste en ajoutant à la solution cuivrique, rendue faiblement alcaline par l'ammoniaque, la solution aqueuse de diéthyledithiocarbamate de sodium. Le composé cuivrique dont la coloration va, selon les doses de cuivre en œuvre, du jaune d'or au brun plus ou moins accusé, est extractible par les solvants organiques: les alcools amylique (Me Farlane 4), ou isoamylique (Thatcher 5), le chloroforme (Williams 6), le tétrachlorure de carbone (Grendel 7), (Haddock et Evers 8).

La coloration obtenue ne varie pas, et reste de même intensité, pour une même quantité de cuivre, que le milieu soit neutre, ou légèrement acide ou alcalin; il est préférable d'opérer en réaction légèrement ammoniacale (Callan et Henderson 3).

J'ai vérifié cette assertion par des essais faits en milieux de pH différents, obtenus à l'aide du tampon de Britton et Robinson (9.) Dans chaque essai 40 cm³ de la liqueur tampon sont additionnés du volume de liqueur N/5 d'hydroxyde de sodium nécessaire pour obtenir le pH cherché. puis d'eau de manière à compléter le volume total à 100 cm³. A ce liquide de pH connu, on ajoute 10 cm³ de solution cuivrique (1 cm³ = 0,025 mg Cu) et 5 cm³ de réactif au diéthyledithiocarbamate de sodium;

la coloration est extraite par le tétrachlorure de carbone. Les dosages colorimétriques ainsi faits montrent que l'intensité de la teinte est constante d'un essai à l'autre; mais qu'il est préférable, pour obtenir une bonne séparation des liquides, que le pH ne soit pas supérieur à 9 environ; les meilleurs résultats sont obtenus pour une légère alcalinité du liquide.

Différents ions métalliques (Ag, Pb, Hg, Ba, Ca, Cd, Sb, Sn, Al, Zn, As, Cr-III, Bi, Fe, Mn, V, Ni et Co) perturbent la réaction de coloration, à des degrés différents, par formation de précipités ou colorations diverses (Callan et Henderson 3).

Les cyanures, en réduisant le cuivre à l'état monovalent et formant les cyanures doubles, inhibent la réaction. Enfin, les nitrates, et surtout les nitrites gênent le développement de la coloration (Hoare 10).

La réaction du diéthylthiocarbamate avec le cuivre est appliquée, lorsque existent les précédents métaux, en présence de différentes substances tendant à les dissimuler et à en annihiler les effets. Le fer, le manganèse, etc., en petites quantités sont complexés par l'acide citrique (Haddock et Evers 8, Fowler 11). L'acide pyrophosphorique est également employé afin d'atténuer la coloration brune du fer en solution aqueuse (Mc Farlane 4, Warburg 12, Drabkin et Waggoner 13). Les produits nitriques et nitreux sont réduits et éliminés par l'urée (Hoare 10).

Les exemples d'application de la méthode au diéthylthiocarbamate que présente la littérature sont très abondants, et intéressent les milieux les plus divers (15).

La méthode de dosage colorimétrique du cuivre en présence de grandes quantités de fer est appliquée au « fer réduit » par Kasten (14) qui opère une extraction préalable du fer à l'éther, et surtout par Hoare (10) à l'analyse des aciers. La technique de cet auteur comporte la séparation du cuivre par réduction; c'est en milieu très appauvri en fer qu'est faite la réaction colorée.

Cette technique nécessite la séparation du cuivre à l'état métallique, qui la rend longue et circonstanciée.

Un mode opératoire supprimant cette séparation (*) consiste à attaquer l'échantillon par les acides chlorhydriques et nitriques, à évaporer en milieu chlorhydrique de manière à chasser entièrement l'acide nitrique; puis la coloration du complexe cuivrique est obtenue en milieu citrique par action du réactif du diéthylthiocarbamate, et extraite au moyen du tétrachlorure.

L'obligation d'éliminer l'acide nitrique impose l'évaporation en milieu chlorhydrique, qui augmente le temps d'exécution de la technique.

J'ai mis au point le mode opératoire suivant, qui évite les inconvénients des techniques précédemment évoquées.

Réactifs particuliers. — Réactif d'attaque sulfo-phosphorique: (60 cm³ environ par g de métal).

Acide sulfurique (d = 1,83)	160 cm ³
Acide phosphorique (d = 1,71)	80 cm ³
Eau	760 cm ³

Réactif au diéthylthiocarbamate de sodium: solution aqueuse à 2 g/l, obtenue à froid.

Mode opératoire. — Prise d'essai: 0,100 g de l'échantillon.

1° *Attaque* par 15 cm³ du réactif sulfo-phosphorique (1) (dans un petit bêcher ou erlenmeyer). L'attaque terminée, ajouter 5 à 7 cm³ d'acide perchlorique $d=1,61$, chauffer jusqu'à obtention des vapeurs de cet acide. Reprendre par 50 cm³ d'eau.

2° Ajouter 5 cm³ de solution d'acide tartrique à 500 g/l (**). Alcaliniser par la soude (400 g/l), ajoutée goutte à goutte, jusqu'à disparition du trouble transitoirement apparu. Ajouter 5 cm³ de réactif au diéthylthiocarbamate de sodium (2).

3° Transvaser dans une ampoule à décantation de 250 cm³, et extraire par 20 cm³ de tétrachlorure de carbone et 5 à 10 cm³ d'éther. Après agitation, décantier le tétrachlorure en le recevant dans un ballon jaugé de 50 cm³. Faire une seconde extraction avec 20 cm³, puis une troisième avec 10 cm³ de tétrachlorure. Compléter le ballon jaugé à 50 cm³ au moyen du solvant (***).

Cas des aciers difficilement attaquables par les acides, ou riches en carbure. prise d'essai: 0,250 g de l'échantillon.

1° *Attaque* par 30 cm³ du réactif sulfophosphorique (1). L'attaque terminée, ajouter 12 cm³ d'acide perchlorique ($d=1,61$), chauffer jusqu'à émission des fumées blanches. Reprendre par l'eau. Compléter à 50 cm³ dans un ballon jaugé à ce volume. Laisser déposer. Prélever (au moyen d'une pipette) 20 cm³ du liquide clair. Continuer selon n° 2 ci-dessus. Les particules non métalliques inattaquées se déposent ainsi au fond du ballon, et se trouvent de cette façon éliminées.

(*) Technique employée aux Établissements J. J. Carnaud et Forges de Basse-Indre pour l'analyse des fers blancs et obligeamment communiquée par M. Rocquet, ingénieur.

(**) Ou 10 cm³ d'une solution de tartrate de sodium à 250 g/l.

(***) La récupération du tétrachlorure est aisée par simple distillation.

Comparaison colorimétrique. — Elle se fait, soit au moyen d'une gamme de types soit à l'aide du photomètre préalablement étalonné par rapport à la gamme de types.

Il est fait usage d'un acier ordinaire à 0,08 0/0 Cu, et d'une solution à 0 098 g/l de sulfate de cuivre $\text{SO}_4 \text{ Cu}$, 5 H_2O , dont 1 cm^3 contient 0,025 mg Cu. Chacun des essais est fait selon la technique proposée; les quatre premiers portent respectivement sur 25, 50, 75 et 100 mg de l'acier, soit sur 0,02; 0,04; 0,06 et 0,08 mg de cuivre; les essais suivants portent sur 100 mg de l'acier, et, à chacun d'eux, ont été ajoutés: 1,2, ... 12 cm^3 de la solution cuivrique à 0,025 mg Cu par cm^3 . D'autre part, la technique est appliquée à quatre essais ne comportant pas de fer, et portant sur 4, 8, 12 et 16 cm^3 de la solution cuivrique, c'est-à-dire sur 0,1, 0,2, 0,3 et 0,4 mg Cu.

Le tableau I indique les résultats obtenus. La colonne 3 porte les indications du galvanomètre (*). La courbe de l'intensité de la coloration en fonction des quantités de cuivre mises en œuvre est une droite, conformément à la loi de Lambert-Beer, et les chiffres obtenus en l'absence de fer s'alignent très exactement avec ceux qui sont observés en présence du fer. Par suite, la gamme colorée peut être faite, directement, à partir de la solution de cuivre, sans introduction de fer. Les colorations obtenues mesurent donc bien la *totalité* du cuivre de l'acier, indépendamment de la quantité de fer présente.

TABLEAU I.

1			2			3			1			2			3		
Fer + Sol. Cu			Cu			Dév.			Fer + Sol. Cu			Cu			Dév.		
mg	cm ³		mg			Galva	mg	cm ³		mg			Galva	mg	cm ³		Galva
25			0,02			90	100		5	0,205			72				
50			0,04			88	100		6	0,23			70				
75			0,06			86	100		7	0,255			68				
100			0,08			84	100		8	0,28			66				
	4		0,10			82		12		0,30			65				
100	1		0,105			81	100		9	0,305			64				
100	2		0,13			79	100		10	0,33			62				
100	8		0,155			78	100		11	0,355			60,5				
100	4		0,18			75	100		12	0,38			59				
	8		0,20			74		16		0,40			57				

Les particularités de la technique proposée doivent être discutées. Le mélange des acides sulfurique, phosphorique et perchlorique attaque pratiquement tous les aciers; en particulier, les aciers au tungstène sont entièrement attaqués sans résidu par formation du complexe phosphotungstique. Les carbures des aciers fortement alliés sont en règle générale désagregés, et l'on n'aura que rarement à employer la variante décrite ci-dessus applicable aux aciers laissant un résidu d'attaque. L'acide nitrique est proscrit, par principe.

Il est fait appel, en vue de complexer le fer, à l'acide tartrique, plus courant et moins cher que l'acide citrique. L'alcalinisation est faite au moyen de la soude, et non de l'ammoniaque qui formerait éventuellement du perchlorate d'ammonium assez peu soluble. Il se produit, lorsque l'on verse la soude dans le mélange acide, un louche dû à l'apparition de tartrates acides: le milieu est encore acide; ce trouble disparaît grâce à l'addition ultérieure de soude, et le milieu est alors alcalin; la disparition du louche constitue un véritable indicateur qui dispose de l'emploi de la phénolphaléine, et le léger excès de soude ainsi versé est convenable à la bonne obtention ultérieure de la réaction colorée.

Cet excès de soude doit cependant être limité, ainsi que le prouve l'essai suivant.

Des prises d'essai de 0,1 g du fer à 0,08 0/0 sont additionnées de 5 cm^3 de solution cuivrique (à 0,025 mg Cu/ cm^3). On applique la technique proposée, en ajoutant dans chacun des essais les excès de soude portés par le tableau ci-dessous, qui comporte les indications des dosages:

TABLEAU II.

Excès de soude (400 g/l) cm^3	Déviati Galva
0	72
2	73
5	75
10	77

(*) L'appareil employé est le photomètre à cellules Jouan; il est fait usage dans ce dosage de la lumière bleue, l'écran de comparaison étant l'écran brun; la cuve a 5 mm d'épaisseur; en l'absence de la cuve, l'écran étant interposé devant l'une des cellules, le galvanomètre indique la division 100.

La coloration diminue donc si le milieu est fortement alcalinisé.

Les essais suivants comportent l'emploi de substances tampon, destinées à fixer le pH du liquide, où sera faite la réaction colorée, à une valeur voisine de la neutralité.

A une solution de sulfate ferrique (pur exempt de cuivre) contenant environ 0,5 g de fer (soit 50 cm³ d'une solution de sulfate ferrique à 30 g/l), ajouter 5 cm³ de liqueur cuivrique (1 cm³ = 0,025 mg Cu), 5 cm³ d'acide tartrique (à 500 g/l) et deux gouttes de phénolphthaléine; alcaliniser par la soude jusqu'à coloration ros puis revenir à réaction très légèrement acide au moyen d'acide sulfurique (au demi). Ajouter alors, dans des essais différents, 5 g de phosphate disodique, ou de borate de sodium, ou de carbonate de sodium. La phénolphthaléine vire au rose et le milieu est tamponné à un pH légèrement alcalin. Les extractions par le tétrachlorure de carbone se font bien dans chacun de ces essais.

L'utilisation du pyrophosphate de sodium, mentionné par de nombreux auteurs (Hoare 10) pour complexer le fer, a été tentée: si à une solution de sulfate ferrique (contenant 0,5 g de fer) l'on ajoute du pyrophosphate, puis de la soude, le précipité d'hydrate ferrique se produit, et pour maintenir le fer en solution, l'addition de l'acide tartrique est nécessaire.

L'acide phosphorique exerce donc une multiple action dans le milieu réalisé par la technique opératoire: il contribue à l'attaque et solubilise le tungstène éventuellement présent; il exerce, lors de l'alcalinisation par la soude, un rôle de tampon fixant le pH à une valeur convenable; enfin, il atténue la teinte brune des sels de fer. A ce dernier point de vue, l'emploi des fluorures n'a apporté aucune amélioration notable.

Dans l'extraction au tétrachlorure, on ajoute de l'éther qui, se dissolvant dans le milieu aqueux du sel ferrique, facilite la séparation du tétrachlorure.

Cas des aciers alliés. — Parmi les éléments d'alliage, les plus courants dans les aciers, le manganèse, le chrome, le molybdène, le tungstène, le vanadium, le titane, l'aluminium n'exerce aucune influence gênante dans le dosage du cuivre par la technique proposée. Il en est différemment du nickel et du cobalt; ce dernier manifeste sa présence en donnant une coloration verte qui rend le dosage impossible.

Le nickel donne, avec le diéthylthiocarbamate, une coloration brune ou, s'il est en quantité notable, un précipité brun qui avertit ainsi de la perturbation. La coloration et le précipité sont extractibles par le tétrachlorure qu'ils colorent en brun, renforçant ainsi la coloration propre du cuivre.

A des prises d'essai de 0,1 g de l'acier à 0,08 0/0 Cu sont ajoutés des volumes variables d'une solution de sulfate de nickel (à 4,8 g/l), dont 1 cm³ = 1 mg Ni correspondant à 1 0/0 Ni du fer introduit. D'autre part, à des prises d'essai de 0,1 g de cet acier, on ajoute des volumes variables de la solution de nickel précédente diluée au cinquième, dont 1 cm³ contient 0,2 mg de nickel correspondant à 0,2 0/0 de nickel du fer introduit.

La technique de dosage du cuivre étant appliquée (emploi de 5 cm³ de réactif) à ces prises d'essai de fer additionnées de nickel en quantités variables, le tableau III résume les résultats obtenus.

Le précipité brun dû au nickel apparaît en milieu aqueux, à partir de 1 0/0 de nickel.

TABLEAU III.

Sol. Ni 0,2 mg/cm ³ cm ³	Ni 0/0	Déviati Galva	Sol. Ni 0,2 mg/cm ³ cm ³	Ni 0/0	Déviati Galva
1	0,2	81	15	3	72
2	0,4	78	17,5	3,5	71
3	0,6	76	20	4	71
4	0,8	73	22,5	4,5	71
5	1	72	25	5	72
7,5	1,5	71	Sol. Ni 1 mg/cm ³		
			10	10	72
10	2	71	20	20	73
12,5	2,5	72	30	30	74

Lorsque les quantités de nickel mises en œuvre sont petites (jusqu'à 1 0/0) les colorations sont proportionnelles aux quantités de ce métal, mais si les pourcentages augmentent, la coloration varie peu et se fixe à une valeur qui reste pratiquement constante dans une très large limite.

La teinte maximum due au nickel est atteinte pour des taux de 5 à 10 0/0; en ajoutant suffisamment de nickel dans le milieu où le cuivre est à doser, afin d'obtenir ce palier, l'on peut espérer que les variations de coloration deviendraient proportionnelles à la seule quantité de cuivre à mesurer. C'est bien ce qu'indiquent

les trois premières colonnes du tableau IV, ces chiffres étant obtenus au moyen de 5 cm³ du réactif au diéthylthiocarbamate dans chaque essai.

Mais si les essais sont répétés en employant 10 cm³ de ce même réactif, on obtient les chiffres que comporte la colonne 4; la coloration varie bien encore en fonction de la quantité de cuivre à mesurer, mais elle dépend de celle du réactif employé, et les chiffres de la colonne 4 cessent d'être comparables à ceux de la colonne 3: la perturbation due au nickel dépend donc de la quantité employée de réactif et elle est évidemment d'autant plus forte que la quantité de réactif introduit est plus forte.

Cette constatation condamne le procédé lorsque existent des doses notables de nickel ($> 0,5$ 0/0).

Pour 5 cm³ de réactif, et en présence de nickel, la déviation du galvanomètre se trouve diminuée de 10 divisions en moyenne; autrement dit, les résultats sont erronés de 0,1 0/0 de cuivre par excès.

TABLEAU IV.

5 cm ³ réactif Diéthylthiocarbamate			10 cm ³ réactif
1		2	3
Fer + Sol. Cu		Cu	Déviati
mg	cm ³	mg	galva
25		0,020	77
50		0,04	75
75		0,6	73
100		0,08	71
100	1	0,105	70
"	2	0,13	69
"	3	0,155	67
"	4	0,18	65,5
"	5	0,205	64
"	6	0,23	63
"	7	0,255	62
"	8	0,28	61
"	9	0,305	60
"	10	0,33	59
"	11	0,355	58
"	12	0,38	57
			50

Technique applicable aux aciers au nickel et au cobalt. — Le cuivre est séparé au moyen de la salicylaldoxime (16). Après redissolution du précipité, la précédente technique colorimétrique est appliquée.

Prise d'essai 0,5 g de l'acier. Attaquer au moyen de 20 cm³ d'acide perchlorique; ajouter au besoin quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique. Après attaque, chauffer pour amener rapidement aux vapeurs d'acide perchlorique. Reprendre par 50 cm³ environ d'eau après refroidissement.

Ajouter 20 cm³ de solution de tartrate de sodium au quart. Verser par petites quantités de la lessive de soude ($d = 1,33$) jusqu'à neutralisation ou très légère alcalinité.

Acidifier par 10 cm³ d'acide acétique; verser dans le mélange froid 25 cm³ de réactif salicylaldoxime. Laisser reposer au moins 2 heures. Filtrer sur papier, laver à l'eau froide.

Redissoudre le précipité sur filtre au moyen d'une dilution d'acide chlorhydrique ($d = 1,19$) au tiers, en recevant les liquides de dissolution et de lavage dans un ballon jaugé de 100 cm³. Compléter à la marque. Prélever 20 cm³ du liquide (correspondant à une prise d'essai de 0,1 g). Pratiquer le dosage colorimétrique comme d'habitude (n° 2 du mode opératoire).

La gamme de comparaison est évidemment celle qui sert dans le cas général et qui est décrite tableau I.

Cette technique a l'inconvénient de nécessiter la séparation préalable de cuivre; celle-ci est toutefois assez rapide grâce à l'emploi du réactif à la salicylaldoxime.

II. — Méthode au thiocyanate de pyridine et de cuivre.

Les sels cuivriques donnent, en présence de pyridine et de thiocyanate alcalin, un précipité vert de thiocyanate de cuivre et de pyridine $(S.C.N)_2Cu(C_5H_5N)_2$.

Pour effectuer la réaction, dont la limite de sensibilité est de l'ordre de 0,01 à 0,05 mg de cuivre, le sel cuivrique est d'abord additionné de pyridine; il se forme

un précipité d'hydroxyde cuivrique que dissout un excès de réactif par formation d'ions cupripyridinés $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2^{++}$. Le complexe cuivrique est précipité par addition de solution de thiocyanate alcalin, dont un excès est nécessaire afin que la totalité du sel cuivrique soit ainsi séparée.

Spacu (17) a fondé sur cette base une méthode pour le dosage du cuivre, dans laquelle le précipité peut être pesé, soit directement, soit après transformation en oxyde de cuivre. Un mode de dosage volumétrique très sensible associant ce mode de séparation du cuivre à un dosage ultérieur du thiocyanate combiné est indiqué par J. Goise (18).

Très soluble dans le chloroforme, qu'il colore en vert, le précipité peut, d'autre part, être extrait facilement au moyen de ce solvant.

Le dosage colorimétrique du cuivre, utilisant l'évaluation de l'intensité de coloration du chloroforme, est employé par Biazzo (19) selon la technique de Spacu (*).

Le complexe est faiblement soluble dans l'eau et sa solubilité s'élève en présence de pyridine; en outre, celle-ci décomposant partiellement le thiocyanate alcalin, en déplace l'hydroxyde; or, le complexe est décomposé par les alcalis; cet ensemble de faits contribue à maintenir en solution aqueuse une minime quantité de cuivre, qui échappe ainsi au dosage. Il est donc souhaitable que la rédaction soit faite en milieu acide faible, peu dissocié; la plupart des techniques opèrent en présence d'acide acétique (Elvehjem et Lindow (22), Gebhardt et Sommer (23)).

La solution neutralisée par la soude en présence de phénolphthaleïne, est acidifiée au moyen d'un centimètre cube d'acide acétique glacial, puis additionnée de 1 cm³ de solution de thiocyanate de potassium à 100 g/l et de 10 gouttes de pyridine; on extrait avec 5 cm³ de chloroforme.

En présence des sels de fer, ceux-ci doivent être maintenus en solution grâce à l'emploi d'un milieu tartrique (Chalk 24). Les sels ferreux, cependant, forment le thiocyanate de fer-II-Pyridine qui se dissout dans le chloroforme en le colorant en vert; cette cause d'erreur nécessite l'oxydation préalable du fer; les sels ferriques, en milieu tartrique, donnent une légère coloration brune au chloroforme. Il est donc nécessaire de les dissimuler à l'action du thiocyanate. Dans le cas où existent des proportions limitées de fer (0,5 mg Fe pour 0,25 mg Cu), l'on y parvient par l'introduction dans le milieu de pyrophosphate de sodium qui « complexe » parfaitement le fer (Drabkin et Waggoner 13, Elvehjem et Hart (25)). A la solution, on ajoute 1 cm³ de solution de pyrophosphate de sodium à 4 0/0, on neutralise par l'ammoniaque, acidifie par l'acide acétique et fait apparaître la coloration à l'aide du thiocyanate alcalin et de la pyridine.

Dans l'analyse des aciers, qui ne contiennent que des traces de cuivre vis-à-vis du fer, il convient d'utiliser un milieu tel que la coloration rouge du thiocyanate ferrique ne se produise pas ou soit très atténuée, afin qu'elle ne passe pas dans le chloroforme.

L'emploi des pyrophosphates, des milieux phosphoriques, de même que des fluorures, qui donnent lieu à des précipitations de phosphates de fer ou à des réactions colorées avec le thiocyanate, ne conduit à aucun résultat satisfaisant.

La difficulté est résolue au moyen du milieu *tartrique acétique* que comporte la technique opératoire décrite ci-dessous. La quantité massive d'acétate empêche la coloration du thiocyanate ferrique de se développer; l'acidité acétique mise en œuvre est nécessaire afin que la teinte verte soit stable et maximum; elle détruit en outre, les émulsions entre les phases aqueuse et chloroformique.

Les essais suivants établissent le mode opératoire ci-dessous:

A des prises d'essai de 5 g de fer renfermant 0,08 0/0 de cuivre, et attaquées comme indiqué dans la technique ci-dessous, on ajoute dans différents essais:

a) 100 cm³ de solution de tartrate de sodium (250 g/l); on neutralise par la soude et on acidifie par l'acide acétique, dont on ajoute 1/2 cm³ en excès. On ajoute 25 cm³ de solution d'acétate d'ammonium (à 400 g/l) et on procède à l'extraction par le chloroforme.

La solution aqueuse est trouble, et les résultats exprimés en cuivre sont trop faibles.

b) 100 cm³ de solution de tartrate de sodium; on neutralise par la soude, on acidifie par l'acide sulfurique et on ajoute l'acétate d'ammonium. A l'extraction chloroformique qui demande à être faite très lentement (1/2 h.), la solution aqueuse se trouble.

c) 50 cm³ de solution d'acide tartrique (500 g/l); neutraliser par l'ammoniaque, acidifier par l'acide acétique, dont on ajoute 1/2 cm³ en excès. On ajoute 25 cm³ de la solution d'acétate d'ammonium (à 400 g/l) et on procède à l'extraction chloroformique en ajoutant 10 cm³ d'acide acétique. La solution aqueuse est claire, l'extraction bonne et les résultats colorimétriques exacts.

(*) L'application de cette réaction aux milieux biologiques est également faite par Schonheimer et Oshima (20) et par C. Benoit (21).

d) 50 cm³ de solution d'acide tartrique; neutraliser par l'ammoniaque. Acidifier par l'acide sulfurique, et continuer comme ci-dessus.

La solution est un peu trouble, les résultats inférieurs à ceux obtenus en c).

En conclusion, il est préférable d'opérer en milieu renfermant une forte quantité d'acétate d'ammonium et acidifié par l'acide acétique.

Mode opératoire.

Prises d'essai. — 5 g pour les aciers pauvres en cuivre ($\text{Cu} < 0,25 \text{ 0/0}$); 2,5 g pour les aciers plus riches en cuivre ($0,4 \text{ 0/0} > \text{Cu} > 0,25$).

1° **Attaques.** — Par 15 cm³ SO_3H , $d = 1,84$ et 150 cm³ d'eau dans le cas des prises d'essai de 5 g.

Par 7 à 8 cm³ SO_3H , et 100 cm³ d'eau dans les cas de p. e. de 2,50 g.

Après attaque, oxyder en ajoutant avec précaution de l'acide nitrique ($d = 1,33$) (6 à 7 cm³).

2° Ajouter : 50 cm³ de solution d'acide tartrique (à 500 g/l) pour la p. e. de 5 g.

25 cm³ de solution d'acide tartrique (à 500 g/l) pour la prise d'essai de 2,5 g.

Neutraliser par l'ammoniaque ($d = 0,925$) (en présence de papier et tournesol : la quantité nécessaire est de 70 cm³ environ pour la p. e. de 5 g et de 50 cm³ pour la p. e. de 2,5 g). Ajouter quelques gouttes d'ammoniaque en excès. Acidifier par l'acide acétique, dont on emploie quelques gouttes ou tout au plus quelques centimètres cubes (papier tournesol).

3° Cas de la p. e. de 5 g : ajouter 25 cm³ de solution d'acétate d'ammonium (à 400 g/l), 5 cm³ de pyridine et 50 cm³ de solution de thiocyanate d'ammonium (ou de potassium) à 100 g/l.

Faire passer dans une ampoule à décantation. Ajouter 15 cm³ de chloroforme. Agiter. Ajouter 5 cm³ d'acide acétique. Agiter. Après séparation presque complète du chloroforme, ajouter à nouveau 5 cm³ d'acide acétique, agiter de nouveau. Laisser déposer et décanner le chloroforme que l'on reçoit dans un ballon jaugé de 50 cm³. Ajouter de nouveau 15 cm³ de chloroforme et quelques cm³ d'acide acétique.

Décanner le chloroforme. Faire une troisième extraction à l'aide de 15 cm³ de chloroforme.

Compléter à 50 cm³ le ballon jaugé au moyen de chloroforme (*).

4° Cas de la prise d'essai de 2,5 g. Ajouter successivement 15 cm³ de solution d'acétate d'ammonium à 400 g/l, 4 cm³ de pyridine et 25 cm³ de la solution de thiocyanate à 100 g/l.

Transvaser dans l'ampoule à décantation.

Verser 10 cm³ de chloroforme et 5 cm³ d'acide acétique. Agiter. Ajouter après repos 5 cm³ d'acide acétique. Agiter, décanner en recevant dans un tube calibré et jaugé à 25 cm³.

Extraire à nouveau par 10 cm³ de chloroforme et 5 cm³ d'acide acétique. Agiter et décanner. Faire une nouvelle extraction avec 5 cm³ de chloroforme. Compléter au trait, à l'aide du chloroforme, le contenu du tube gradué.

5° L'on compare les teintes obtenues à l'aide d'une gamme visuelle, ou au colorimètre, comme il sera indiqué ci-dessous.

Remarques.

1° Dans le cas d'aciers laissant, après attaque sulfurique nitrique, un résidu (carbures, silice, tungstène), opérer sur prises d'essai de 6,25 g ou 5,5 g, d'une part, ou de 3,125 ou 2,75 g d'autre part. Compléter le liquide d'attaque à 125 cm³ ou 110 cm³; filtrer et recueillir 100 cm³ de filtrat qui correspondent alors respectivement à des p. e. de 5 g et 2,5 g de l'échantillon;

2° Il est bon, afin d'éviter l'entraînement, de gouttes de liquide aqueux, de recevoir, pendant les extractions, le chloroforme dans un petit filtre de papier, disposé dans un entonnoir, sur le ballon jaugé; il n'y a ainsi pas de perte de coloration, et les entraînements possibles de liquide aqueux sont absorbés par le papier filtre.

Confection des gammes. — Les gammes sont préparées au moyen d'une liqueur de sulfate de cuivre à 1,975 g/l dont 1 cm³ contient 0,0005 g Cu; on s'est également servi d'un fer ordinaire contenant 0,08 0/0 de cuivre.

Les essais sont faits à partir d'attaques de prises d'essai de 5 g et de 2,5 g de fer, auxquelles sont ajoutés des volumes variables de la solution cuivrique. La technique indiquée ci-dessus est ensuite appliquée. On complète les liqueurs chloroformiques à 50 cm³ (cas de la prise d'essai de 5 g) ou à 25 cm³ (cas de la prise d'essai de 2,5 g).

(*) Il est aisé de récupérer le chloroforme et la pyridine par distillation, en employant une colonne à rectifier permettant de séparer la pyridine, qui passe entre 110° et 120°.

D'autre part, une gamme est également préparée, sans introduction de fer, de la manière suivante : à 10 cm³ de la solution d'acide tartrique (à 500 g/l), sont ajoutés des volumes variables de la liqueur cuivrique; l'on neutralise comme indiqué dans la technique, acidifie par l'acide acétique; on ajoute 5 cm³ d'acétate de Na, 5 cm³ de pyridine et 25 cm³ de solution de thiocyanate à (100 g/l). Les volumes des solutions chloroformiques sont complétés à 50 cm³.

Le tableau V ci-après indique les déviations du galvanomètre du photomètre à cellules (*). Ces résultats montrent que les déviations du galvanomètre, c'est-à-dire les colorations, sont fonction uniquement de la dose de cuivre : ils sont les mêmes pour une même quantité de cuivre mise en œuvre, que l'on soit ou non en présence de fer. Par suite, la gamme étalon peut être préparée au moyen de la liqueur cuivrique, sans introduction de fer.

Cas des aciers alliés. — Parmi les éléments d'alliage des aciers, le nickel et le cobalt donnent des colorations parasites, rendant le dosage du cuivre difficile ou impossible.

Le cobalt donne une coloration brun-marron, due à la formation d'un thiocyanate de cobalt et de pyridine $(\text{SCN})_2\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$, et le procédé proposé ne peut pas servir au dosage du cuivre des aciers au cobalt.

TABLEAU V.

Quantité de fer en œuvre.

5 g			2,5 g			Néant		
Solution cuivrique cm ³	Cu mg	Dévi- tion galva	Solution cuivrique cm ³	Cu mg	Dévi- tion galva	Solution cuivrique cm ³	Cu mg	Dévi- tion galva
0	4	62	0	2	74	5	2,5	71
2	5	57	1	2,5	72	7	3,5	65
4	6	52	2	3	68	9	4,5	60
6	7	46	3	3,5	64	11	5,5	55
8	8	42	4	4	62	13	6,5	50
10	9	39	5	4,5	60	15	7,5	45
12	10	34	6	5	57	17	8,5	41
14	11	31	7	5,5	55	19	9,5	37
16	12	28	8	6	52	21	10,5	33
18	13	25	9	6,5	50	23	11,5	30
20	14	23	10	7	46	25	12,5	27
						27	13,5	24
						30	15	22

Le nickel donne de même le thiocyanate double $(\text{SCN})_2\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$, colorant le chloroforme en bleu; de petites quantités de nickel, inférieures à 25 mg, donnent une coloration verte identique à celle du cuivre.

Les essais suivants montrent l'influence du nickel : A des prises d'essai de 2,5 g de l'acier ordinaire à 0,08 0/0 Cu, attaquées suivant le mode opératoire proposé, sont ajoutés des volumes variables de la solution de sulfate de nickel à 4,8 g/l, dont 1 m³ contient 1 mg Ni. La technique de dosage du cuivre est appliquée, et l'on observe les résultats que comporte le tableau VI ci-après. La coloration bleue due au nickel est nette à partir de 50 mg de ce métal, c'est-à-dire, pour l'acier, à

TABLEAU VI.

Solution Ni 1 mg/cm ³ cm ³	Ni 0/0	Dévi- ation galva
0	0	74
5	0,2	72
10	0,4	69
15	0,6	66
20	0,8	63
25	1	59
50	2	45
75	3	34
100	4	25
125	5	17
250	10	7

(*) Appareil Jouan, lumière rose, écran de référence vert, cuve de 2 cm d'épaisseur; l'appareil est réglé sur la déviation 100 lorsque l'écran vert est interposé devant l'une des cellules.

partir d'une teneur en nickel de 2 0/0. Les intensités de colorations croissent très rapidement à mesure que le pourcentage de nickel augmente.

Par suite, le procédé exige, pour pouvoir s'appliquer, que l'acier ne contienne pas, ou contienne peu, de nickel (moins de 0,2 à 0,4 0/0); pour 0,5 0/0 de nickel et sur une prise d'essai de 5 g, l'erreur par excès entachant le chiffre de cuivre est de 0,06 0/0.

(1) M. DELEPINE, *Cr. Ac. Sc.*, 1908, 146, 081. — (2) M. DELEPINE, *Bull. Soc. Chim. France*, 1908, 3, 652. — (3) T. CALLAN et J. A. R. HENDERSON, *Analyst*, 1929, 64, 650. — (4) W. D. MC FARLANE, *Biochem. J.*, 1932, 26, 1022. — (5) R. W. THATCHER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, 55, 4524. — (6) W. WILLIAMS, *J. Dairy Research*, 1931, 3, 93. — (7) F. GRENDEL, *Pharm. Weekblad*, 1930, 67, 913, 1050, 1345. — (8) L. A. HADDOCK et NEVERS, *Analyst*, 1932, 57, 495. — (9) BRITTON et ROBINSON, *J. Chem. Soc.*, 1931, 1456. — (10) T. P. HOARE, *Analyst*, 1937, 68, 657-788. — (11) D. E. FOWLER, *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)*, 1937, 9, 63. — (12) O. WAREURG, *Biochem. Ztg*, 1927, 187, 255. — (13) D. L. DRAEKKIN, et C. S. WAGOONER, *J. Biol. Chem.*, 1930, 89, 51. — (14) P. KASTENS, *Pharm. Weekblad*, 1933, 70, 914. — (15) S. ANSEACHER, REMINGTON et F. B. CULP, *Ing. Eng. Chem. (Anal. Ed.)*, 1931, 3, 814; W. R. G. ATKINS, *J. Marine Biol. Assoc.*, 1932, 18, 193; 1933, 16, 63; 1936, 26, 625; L. W. CONN, A. H. JOHNSON, H. A. TREBLER et W. KARPENKO, *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)*, 1935, 7, 15; A. W. GROWES, *Min. Mag*, 1935, 84, 35 (*Brith. chem. Abst. A.*, 1935, p. 597); N. D. SYLVESTER et L. H. LAMPITT, *Analyst*, 1935, 60, 377; E. LAURET, *Ann. Chim. Anal.*, 1985, 17, 145. — E. LABAUSSE et L. FROCAIN, *Journ. Pharm. Chim.*, 1986, 23, 77; W. HILTNER, *Zeit. Anal. Chem.*, 1937, 110, 241; T. COCKEURN et M. HERR, *Analyst*, 1938, 66, 482; C. E. SAGE et S. G. E. STEVENS, *Analyst*, 1938, 66, 719; D. E. A. FREAR, *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)*, 1939, 11, 494; F. N. Y. DAHL, *Z. Anal. Chem.*, 1939, 116, 315; G. F. PALFREY, R. H. ROBERT, A. F. BENNING, I. W. DOERATZ, *Ind. Eng. Chem. (An. Ed.)*, 1940, 18, 94. — (16) M. JEAN, *Bull. Soc. Chim. France*, 1943, 10, 201. — (17) G. SPACU, *Bull. Soc. Se. Cluj.*, 1922, 1, 284, 296, 352; *Zeit. anal. chim.*, 1925, 67, 27; G. SPACU et DICK, *Zeit. Anal. Chem.*, 1927, 71, 185; 1929, 78, 241. — (18) J. GOLSE, *Bull. Soc. Chim. France*, 1931, 49, 84. — (19) R. BIAZZO, *Ann. Chim. applicata*, 1926, 16, 2-96. — (20) R. SCHONHEIMER et F. OSHIMA-HOPPE, *Seyler's Z.*, 1929, 180, 249. — (21) C. BENOIT, *Ann. Chim. Anal.*, 1930, 18, 65. — (22) C. A. ELVEHJEM et C. W. LINDOW, *J. Biol. Chem.*, 1929, 81, 435. — (23) H. T. GEBHARDT et H. H. SOMMER, *Ind. Eng. Chem. (An. Ed.)*, 1931, 3, 24. — (24) CHALK, *Analyst*, 1980, 55, 187. — (25) ELVØRJEK et HART, *J. Biol. Chem.*, 1931, 91, 37.

N° 67. — Réduction des bromates par le soufre, le sélénium et le tellure; par F. TARADOIRE (1.12.44.)

Les mélanges renfermant du soufre, du sélénium ou du tellure et un bromate solide (de K, Ba ou Ag) sont instables à la température ordinaire.

En présence de l'eau, sous une forme quelconque et en quantité minime, la réduction du bromate s'amorce et entraîne une série de réactions, pouvant dans le cas du soufre, se terminer par l'inflammation.

La réduction de l'ion BrO_3^- se trouve facilitée par l'état de division du métalloïde et les transformations étudiées doivent se classer parmi les réactions intervenant entre solides à basse température.

La présence de l'eau est indispensable; ce corps se trouvant décomposé par le métalloïde qui s'empare de son oxygène, tandis que l'hydrogène ramène l'oxydant à l'état de bromure.

Pour la rapidité de la réduction le sélénium se place avant le soufre et ce dernier avant le tellure.

Le danger dû à la présence de bromates dans les compositions pyrotechniques renfermant du chlorate a été signalé par divers auteurs. Vérola (1) indique par exemple que « la présence de plus de 0,15 0/0 de bromate de potassium, dans le chlorate de potassium augmente considérablement le danger d'inflammation spontanée des composés chloratés ».

Les chlorates étant obtenus industriellement par électrolyse des solutions de chlorures, lorsque celles-ci contiennent des bromures l'ion Br^- se transforme en BrO_3^- et le chlorate se trouve souillé de bromate, dont la séparation nécessite un traitement chimique spécial (2). En pratique, on ne tolère dans les chlorates que de faibles quantités de bromates variant de 0,05 à 0,15 0/0.

Le dosage des bromates dans les chlorates s'effectue par la méthode de Junck (3) basée sur la différence des vitesses d'oxydation de l'acide iodhydrique par les acides chlorique et bromique. Fichter et Tschudin (2) ont reconnu qu'elle convenait surtout pour la détermination de faibles quantités de bromate et ayant repris l'étude de ce procédé de dosage, nous avons déterminé la teneur en bromate, de divers échantillons de chlorates de K, Na, Ba et Sr (4).

Il n'existe à notre connaissance, aucune étude concernant la réduction des bromates par le soufre et le tellure et seule, la réduction du bromate de potassium par le sélénium a été signalée (5).

L'examen de l'action exercée par le soufre, le sélénium et le tellure sur les bromates, fait suite à celle du soufre sur les chlorates. Mais, contrairement à ce

qui a lieu avec ces derniers sels, les mélanges contenant un bromate et un métalloïde de la famille du soufre sont instables, à la température ordinaire. Cette instabilité aboutissant à une décomposition ou à une inflammation spontanée, il y avait intérêt à connaître le mécanisme de la réduction de l'ion BrO_3^- et à préciser les conditions dans lesquelles elle peut s'effectuer.

Utilisé les produits suivants :

Soufre ordinaire, en canon, ou purifié par distillation dans un courant d'azote, broyé, puis tamisé.

Sélénium vitreux, pulvérisé, tamisé, lavé à l'eau, puis séché à basse température.

Sélénium gris, obtenu en précipitant à l'ébullition par l'anhydride sulfureux, une solution chlorhydrique d'acide sélénieux (purifié par sublimation); produit essoré, lavé et séché à 100° .

Sélénium rouge amorphe, obtenu comme le sélénium gris, mais en opérant à 20° ; produit essoré, lavé, puis séché à basse température.

Tellure pulvérisé et neutre. Dans quelques essais le produit a été porphyrisé, pour augmenter son état de division et le rendre ainsi plus actif.

Bromates de potassium, de baryum et d'argent purifiés par recristallisation; sels en petits cristaux non broyés.

Dans tous les mélanges utilisés, les proportions ont été choisies de telle façon qu'en fin de transformation, le métalloïde se trouve en léger excès. Tous les mélanges ayant servi aux essais ont été obtenus par brassage, en vase clos des matières pesées; mélanges sans trituration.

Soufre et bromates.

Soufre et bromate de potassium. — Mélanges renfermant 21,8 0/0 de soufre. La plupart des réductions ont été observées après avoir disposé 0,5 à 13 g de mélange dans des vases à peser, munis d'un bouchon en verre rodé, mais n'assurant pas une fermeture hermétique. Cependant les mêmes phénomènes ayant été observés en tubes scellés, on ne saurait mettre en cause, les vapeurs contenues dans l'atmosphère du laboratoire.

A l'air humide, les corps en présence pris séparément, peuvent être considérés comme stables. Bien que Moissan (6) ait montré l'oxydation du soufre à l'air, cette transformation est trop lente pour permettre d'expliquer la réduction du bromate quelques heures après sa mise en contact avec le soufre. De plus, des mélanges étant demeurés stables pendant plus de six ans, en présence d'oxygène et de vapeur d'eau, c'est-à-dire avec les produits pouvant résulter de l'oxydation du soufre, on voit que celle-ci n'intervient pas dans la réaction. Enfin, le bromate de potassium n'est pas un sel hygroscopique, car à 20° son Hc. max. se trouve compris entre 98,6 et 100 (7).

Lorsque les conditions nécessaires se trouvent réunies, le mélange de $\text{S} + \text{BrO}_3\text{K}$ entre en réaction dès la température ordinaire, à la lumière ou dans l'obscurité, après une durée de contact ayant varié de 17 heures à 85 jours. Il y a d'abord émission de produits volatils acides, puis la masse primitivement jaune clair passe au jaune orangé et à l'orangé, en dégageant des vapeurs de brome et de bromure de soufre. A cet état, les mélanges conservés en vases clos cessent d'évoluer, mais exposés à l'air humide ils absorbent la vapeur d'eau et peuvent alors s'enflammer spontanément; l'addition d'une goutte d'eau provoquant le même résultat. Parmi les facteurs agissant sur la réduction de l'ion BrO_3^- dans ces conditions, il faut citer, la température, la vapeur d'eau et l'état de division du métalloïde.

Au-dessous de 20° aucune transformation n'a pu être observée et l'intervalle de temps séparant le mélange des matières, du moment où la réduction devient sensible, diminue rapidement à mesure que la température s'élève.

La présence de la vapeur d'eau est indispensable pour que la réaction s'amorce; celle-ci n'intervenant pas en milieu sec. Nous avons pu conserver pendant dix ans, en tubes scellés et sans altération sensible, des mélanges dans l'air sec en présence d'anhydride phosphorique. Cependant, au bout de ce temps, ils ont réagi au contact de l'air humide. De même, nous avons pu observer une réaction en enfermant le mélange dans des tubes, après avoir fait le vide complet, à l'aide d'une trompe à mercure et introduit ensuite une petite quantité de vapeur d'eau (12,5 à 16,5 mm de mercure) par chauffage dans le vide de cristaux de gypse, avant le scellement des tubes. Les essais en milieu sec montrent le rôle primordial de la vapeur d'eau, mais ceux effectués dans le vide prouvent que la transformation s'effectue en l'absence totale d'oxygène. Par suite, elle débute par une action du soufre sur le sel et non par celle de traces d'anhydride sulfureux sur ce dernier.

Pour que la réduction se produise, il est nécessaire que le soufre soit assez divisé. Pour le démontrer, du soufre pulvérisé a été tamisé, de façon à ne conserver que les fractions extrêmes, puis la partie contenant les plus grosses particules (dimensions comprises entre 0,17 et 0,61 mm) a été lavée à l'eau pour éliminer toutes

les poussières adhérentes. La partie la plus fine, ayant traversé un tamis de 1.300 mailles au cm^2 , a été soumise à l'action d'un courant d'air ascendant pour en extraire les particules les plus ténues, qui ont été retenues par un disque de papier filtre. Cette fraction était formée de parcelles ayant des dimensions comprises entre 0,003 et 0,060 mm. Des mélanges préparés de la même façon avec ces deux échantillons de soufre, puis conservés dans les mêmes conditions, ont fourni des résultats bien différents. Ceux renfermant le soufre à grains fins ayant réagi après 5 à 6 jours, tandis que ceux à base de soufre à gros grains n'ayant subi aucune altération après six ans de contact.

En fait, lorsque l'on prépare un mélange avec du soufre fraîchement broyé, il renferme toujours assez de fines particules, pour que la réduction puisse se produire rapidement. Par contre, au bout de quelque temps, les plus fines particules ayant disparu par sublimation lente, au profit des plus grosses, la réduction devient impossible et comme on a pu le constater le mélange demeure stable.

En enfermant du mélange de $\text{S} + \text{BrO}_3\text{K}$, en tubes scellés, il a été possible vers 20° , de suivre les transformations et de rechercher la nature des produits formés. Dans ces conditions, la quantité d'eau présente dans chaque tube (eau adsorbée par le verre ou par les constituants du mélange) étant minime et limitée, la réaction s'est arrêtée avant d'atteindre l'inflammation. Après avoir retenu le bromure de soufre formé, par une colonne de limaille d'argent, suivant la technique déjà indiquée (8) on a pu caractériser l'anhydride sulfureux. Le bromure de soufre étant peu volatil et imprégnant la masse résiduelle, après épuisement de celle-ci, à l'abri de l'air humide, par le tétrachlorure de carbone sec, pour éliminer Br_2S_2 , il est resté un produit très acide dans lequel l'analyse a montré la présence des ions H^+ , SO_4^- , BrO_3^- , Br^- et K^+ . Dans quelques essais, l'acidité libre exprimée en SO_3H_2 , pour 100 g de mélange, a été trouvée comprise entre 1.788 g et 4.692 g et la teneur en SO_3 total comprise entre 3.980 g et 12.092 g. Pour rechercher le bromure formé, il a été nécessaire de reprendre le résidu par une solution de bicarbonate de sodium, de manière à éviter la destruction des ions Br^- en milieu acide par l'excès de bromate.

En résumé, dans la réduction en présence de traces d'eau, il se forme en plus de $\text{SO}_3 + \text{Br}_2\text{S}_2$, du bromure et un mélange de $\text{SO}_3\text{K} + \text{SO}_3$.

Grâce à la faible quantité d'eau mise en œuvre dans ces essais, la réaction s'était arrêtée, mais en suspendant dans d'autres tubes scellés, une bandelette de papier filtre humide il y a eu, soit dégagement de brome, soit explosion des tubes par suite d'une autoinflammation du mélange en vase clos.

Le sélénium réduisant le bromate de potassium en solution aqueuse, nous avons recherché s'il n'en serait pas de même, pour le soufre. En maintenant en contact du soufre divisé avec une solution saturée de bromate de potassium, contenant un excès notable de sel solide et dans des conditions telles que toute évaporation soit impossible, nous avons pu observer une réduction. Après un contact prolongé à la température ordinaire (3 à 8 mois) il y a eu en effet, réaction accompagnée d'une libération de brome avec formation de $\text{SO}_3\text{K} + \text{SO}_3\text{H}_2$.

Tout ce qui précède, montre le danger résultant de l'instabilité du mélange de soufre et de bromate de potassium pour les compositions pyrotechniques en renfermant. La température relativement basse à laquelle la réaction débute et la minime quantité d'eau nécessaire, justifient le soin apporté industriellement à l'élimination du bromate contenu dans le chlorate de potassium.

Soufre et bromate de baryum. — Mélanges renfermant 18,7 0/0 de soufre. Comme le précédent le système $\text{S} + (\text{BrO}_3)_2\text{Ba} \cdot \text{OH}_2$ est instable et conservé en vase clos entre 22° et 25° il prend feu spontanément après quelques jours de contact (2 à 11 jours). La présence d'eau de cristallisation dans la molécule du sel, facilite la réduction et entraîne l'inflammation, ce qui rend ce mélange plus dangereux que celui renfermant le sel de potassium, car il ne nécessite pas un apport d'eau extérieur, pour pouvoir atteindre ce stade extrême de la décomposition.

Comme avec le système $\text{S} + \text{BrO}_3\text{K}$, la réduction débute par une émission de produits volatils à caractère acide et par la coloration orangée de la masse. L'inflammation se produit ensuite rapidement et ce fait a rendu difficile la caractérisation des produits de la réaction; cependant, on a pu constater la formation de bromure de soufre, d'anhydride sulfureux et de sulfate de baryum.

Soufre et bromate d'argent. — Les mélanges utilisés renfermaient 16,9 0/0 de soufre. Le système $\text{S} + \text{BrO}_3\text{Ag}$ est instable; à la température ordinaire il donne lieu à une émission lente de produits acides, mais sans prendre feu spontanément comme avec le bromate de baryum.

Sélénium et bromates.

Sélénium et bromate de potassium. — Dans une étude sur l'action du sélénium sur quelques sels, Montignie (5) a signalé la facilité de la réduction du bromate

de potassium, en solution aqueuse avec libération de brome. La réaction entre le sélénium et le bromate, pris à l'état solide, étant rapide, nous avons examiné cette transformation en présence de l'air humide.

Les mélanges employés renfermaient 41,5 0/0 de sélénium, c'est-à-dire un léger excès de ce dernier. Quel que soit l'échantillon de métalloïde mis en œuvre (Se vitreux, gris ou rouge) les mélanges sont peu stables et dès la température de 20° à 25° ils se prennent en masse, quelques secondes après la mise en contact des matières. Leur couleur devient jaune ou orangée en surface et il se dégage une odeur nauséabonde. A cet état, traités par une goutte d'eau, ils donnent une réaction vive, avec émission brusque de fumées rouges, mais sans flammes ni incandescence. Avec le sélénium rouge, plus actif que les autres formes, cette réaction vive peut être obtenue par simple exposition du mélange dans une atmosphère humide saturée. En résumé, en présence d'eau sous un état quelconque, le système $\text{Se} + \text{BrO}_3\text{K}$ devient le siège d'une transformation rapide, pouvant aboutir à une réaction brusque, mais sans inflammation; le sélénium, même en présence d'un oxydant, ne donnant pas de flammes comme le soufre.

Parmi les produits formés à l'air humide, nous avons pu caractériser le brome, le protobromure de sélénium (Br_2Se , liquide rouge sang) et les acides bromhydrique, sélénieux et sélénique.

Pour préciser le rôle de l'eau dans les phénomènes observés, nous avons préparé des mélanges en tubes scellés et en milieu sec (P_2O_5). Le mode opératoire suivi, ainsi que le matériel utilisé, ayant été décrits antérieurement (9). Dans ces conditions et quel que soit l'état physique du sélénium, aucune transformation n'a été sensible pendant plus de trois ans. Mais, il y a eu réaction par contact ultérieur avec l'air humide et d'autant plus vite que cet air renfermait plus de vapeur d'eau.

Au cours de la transformation de ce mélange nous avons signalé la formation superficielle de produits de couleur jaune ou orangée. Il est probable qu'ils sont constitués par de l'oxybromure de sélénium SeO_2Br , provenant de l'action du brome sur le sélénium en présence d'anhydride sélénieux.

La réduction de l'ion BrO_3^- par le sélénium signalée par Montignie (5) a été examinée en faisant agir les trois échantillons de métalloïde sur la solution saturée du sel. A la température ordinaire l'action est rapide et la mise en liberté du brome immédiate. Elle s'accompagne d'un échauffement sensible et le sélénium disparaît d'autant plus vite qu'il est plus divisé; le sélénium rouge se dissolvant par exemple en quelques minutes, par agitation. La nature des produits formés dépend des conditions opératoires. En présence d'un excès de sel, la solution s'acidifie et prend une teinte rouge due au brome; finalement, elle contient les ions H^+ , Br^- , et SeO_4^{2-} , sans SeO_3^{2-} . S'il y a excès de sélénium, le brome visible au début disparaît par agitation et finalement la solution renferme les ions H^+ , Br^- , SeO_3^{2-} et SeO_4^{2-} .

Enfin, en agitant un mélange de sélénium gris et de carbonate de calcium précipité, avec de la solution saturée de bromate, la réaction devient plus lente et il se dégage du gaz carbonique sans mise en liberté de brome. Après séparation de l'insoluble contenant du sélénite de calcium mélangé à l'excès de carbonate, la solution neutre contient du bromure de calcium et des traces de SeO_4^{2-} . Dans ce cas, il y a oxydation du sélénium et réduction du bromate, sans intervention ultérieure des produits formés en première phase.

Sélénium et bromate de baryum. — Les mélanges utilisés renfermaient 36,7 0/0 de sélénium. Le système $\text{Se} + (\text{BrO}_3)_2\text{Ba.OH}$, est instable; à l'air humide, vers 24°, la réduction devient sensible après quelques minutes. Il se dégage des vapeurs de brome et d'acide bromhydrique et dans la masse des grains blancs et jaunes deviennent visibles. Comme avec le bromate de potassium, il se forme les ions H^+ , Br^- , SeO_3^{2-} et SeO_4^{2-} .

Le mélange fraîchement préparé et traité par une goutte d'eau, donne une réaction vive, avec échauffement et production de fumées rouges. Malgré la vivacité de cette transformation il n'y a pas de flammes ou d'incandescence.

Sélénium et bromate d'argent. — Mélanges renfermant 33,3 0/0 de sélénium. Comme les précédents ils ne sont pas stables, car vers 20° et à l'air humide ils se colorent en jaune ou en rouge en émettant des vapeurs acides. De même, il se forme les ions H^+ , SeO_3^{2-} , SeO_4^{2-} et Br^- (en BrAg). Enfin, traité par une goutte d'eau le mélange fuse d'un seul coup, en émettant des fumées blanches et avec incandescence du résidu, mais sans produire de flammes.

Tellure et bromates.

Tellure et bromate de potassium. — Le mélange des matières solides est instable et vers 25°, exposé à l'air humide il y a réduction du sel avec formation d'acide tellurique. La réaction est lente et ne s'accompagne pas de transformations visibles, comme avec le soufre ou le sélénium.

En solution aqueuse maintenue saturée par un excès de sel, le tellure réduit

lentement le bromate, dès la température ordinaire, avec formation d'acide tellurique. L'attaque étant d'autant plus rapide que le métalloïde est plus divisé, sa porphyrisation facilite la réduction.

Tellure et bromate de baryum. — A l'air humide, le mélange des produits solides est instable mais la transformation n'est décelable que par l'analyse du résidu.

Tellure et bromate d'argent. — Mélange instable dès la température ordinaire. La réduction a lieu lentement, avec émission de produits acides.

Mécanisme de la réduction.

L'étude de la réduction des bromates de potassium, de baryum et d'argent, par les métalloïdes de la famille du soufre, a mis en évidence les deux faits suivants :

1° Nécessité de la présence d'eau ;

2° Rôle primordial de la division du métalloïde.

Dans une note relative à l'action des chlorates sur le soufre, le sélénium et le tellure, Amiel (10) avait signalé la présence nécessaire de l'eau pour assurer l'oxydation rapide du métalloïde. Comme nous avons pu le vérifier, l'eau sous forme liquide ou à l'état de vapeur, doit être présente pour que la réaction s'amorce, car l'oxydation du métalloïde et la réduction concomitante de l'ion BrO_3^- , n'interviennent que grâce aux éléments de ce corps. Toutefois, ceci n'est exact qu'à la température ordinaire (vers 20°) car à chaud, la transformation peut intervenir en milieu anhydre, mais le processus en est alors tout différent.

D'un mémoire de Compardou (11) il résulte que les métalloïdes sont susceptibles de décomposer l'eau en s'emparant de son oxygène, lorsqu'ils se trouvent en présence d'une matière pouvant fixer l'hydrogène devenu libre. Avec des composés tels que les bromates, aucun catalyseur n'est nécessaire pour provoquer cette réaction ; le métalloïde devient l'accepteur d'oxygène et l'oxydant l'accepteur d'hydrogène.

D'ailleurs, le rôle de l'eau ne se limite pas au cas du soufre du sélénium et du tellure avec les bromates, mais comme nous aurons l'occasion de le voir il permet d'expliquer l'action de ces mêmes corps sur les autres sels oxyhalogénés chlorates et iodates.

Avec le système $\text{S} + \text{BrO}_3\text{K}$ on peut admettre en première phase :



Ainsi s'explique la présence de l'anhydride sulfureux et du bromure parmi les produits de la réaction en tube scellé et le fait que de minimes quantités de vapeur d'eau sont suffisantes pour entraîner une transformation profonde de la masse ; l'eau mise en œuvre initialement se reformant lors de la réduction du bromate.

Mais, comme on a pu le vérifier, en présence de traces d'eau et de l'excès de bromate, l'anhydride sulfureux s'oxyde en donnant en deuxième phase, du bromure et de l'anhydride sulfurique :



L'anhydride sulfurique possédant des propriétés oxydantes et formant avec les sels halogénés des composés d'addition instables (12) libère du brome, qui avec le soufre donne du bromure de soufre et de l'anhydride sulfureux qui rentre dans le cycle réactionnel :



En présence de quantités d'eau plus importantes (tubes scellés renfermant une bandelette de papier filtre humide) la transformation devient plus profonde, SO_2 agissant à l'état d'acide sulfureux en donnant du brome et de l'acide sulfurique. Dans ces conditions et comme on a pu le constater, le dégagement de brome est si important qu'il devient visible ou le tube explose, par suite de l'inflammation de la masse en vase clos, sous l'effet d'un ensemble de réactions exothermiques, résultant de l'hydrolyse du bromure de soufre.

Ce qui précède s'applique également au système $\text{S} + (\text{BrO}_3)_2\text{Ba} \cdot \text{OH}_2$ sur lequel on a pu déceler avant son inflammation, la formation de SO_2 , Br_2S , et de SO_2Ba .

Il en est de même pour les mélanges $\text{Se} + \text{BrO}_3\text{K}$ et $\text{Se} + (\text{BrO}_3)_2\text{Ba} \cdot \text{OH}_2$, dans lesquels il se forme de l'anhydride sélénieux au lieu d'anhydride sulfureux, suivant les réactions (1) et (2). Mais, dans ce cas, le brome formé se retrouve en partie à l'état libre et en partie à l'état de protobromure de sélénium. Enfin, le brome oxyde l'acide sélénieux en acide sélénique en donnant lieu à un équilibre :



Nous avons montré le rôle joué par la pulvérisation du métalloïde, la réduction se trouvant facilitée par son état de division. Avec le soufre, on pouvait se demander si ce corps intervenait à l'état solide ou par l'intermédiaire de sa vapeur. La tension de cette vapeur étant à 20° extrêmement faible et de l'ordre de 0,0001 mm de mercure (13) ne suffit pas pour permettre d'expliquer la rapidité de l'action réductrice constatée. D'autre part, à la température ordinaire, le sélénium et le tellure, bien que ne possédant pas de tension de vapeur sensible, réduisent les bromates et le sélénium beaucoup plus facilement que le soufre. Par suite, il faut admettre que les trois métalloïdes, agissent uniquement à l'état solide, comme dans les réactions examinées antérieurement (9).

D'ailleurs, les divers systèmes étudiés présentent tous les caractères particuliers de ces réactions entre solides : nécessité d'au moins un corps soluble dans l'eau (bromate), présence indispensable de traces d'eau et transformation facilitée par l'état de division des constituants du mélange.

Nous avons indiqué que ces réactions entre solides, en présence de la vapeur d'eau pouvaient également se produire par action de la solution aqueuse saturée du corps soluble sur le corps insoluble et c'est ce qui a été vérifié avec les mélanges $S + BrO_3K$, $Se + BrO_3K$, $Se + (BrO_3)_2Ba.OH$, et $Te + BrO_3K$.

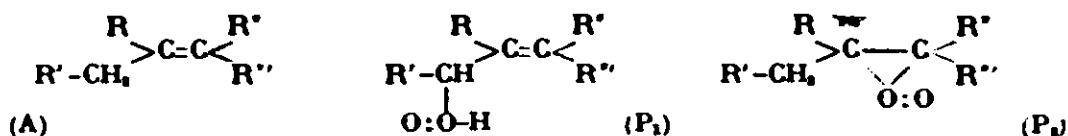
En résumé, la réduction des bromates par les métalloïdes de la famille du soufre, se classe dans la catégorie des réactions entre solides, mais où l'eau joue à la fois un rôle physique et un rôle chimique en prenant part à la transformation.

De tous les métalloïdes étudiés, c'est le sélénium qui a paru le plus actif, quelle que soit la variété utilisée, ensuite vient le soufre et enfin le tellure.

(1) P. VEROLA, *Chimie et fabrication des explosifs*, 1922, p. 139. — (2) GARTENMEISTER, *D. R. P.* 207.700; F. FICHTER et Fr. TSCHUDIN, *Helv. Chim. Acta*, 1927, 10, 267. — F. TARADOIRE, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 1152. — (3) A. JUNCK, *Gesamte Schiess. u. Sprengstoffwesen*, 1913, 3, 412. — (4) F. TARADOIRE, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 1759. — (5) E. MONTIGNIE, *Bull. Soc. Chim.*, 1933, 53, 1392. — (6) H. MOISSAN, *Bull. Soc. Chim.*, 1904, 31, 723. — (7) F. TARADOIRE, *Bull. Soc. Chim.*, 1940, 7, 722. — (8) F. TARADOIRE, *Bull. Soc. Chim.*, 1941, 3, 856. — (9) F. TARADOIRE, *Bull. Soc. Chim.*, 1939, 3, 866. — (10) J. AMIEL, *Bull. Soc. Chim.*, 1934, 1, 465. — (11) J. COMPARDOU, *Bull. Soc. Chim.*, 1933, 53, 986. — (12) C. SCHULTZ-SELLACK, *Ber.*, 1871, 4, 109. — (13) R. DUERISAY, *Bull. Soc. Chim.*, 1939, 5, 1549.

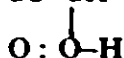
N° 68. — Autoxydation de cétones saturées
catalysée par la phtalocyanine de nickel;
par M. C. PAQUOT (27.12.44.)

Dans un travail précédent (1) j'ai montré que la double liaison $C = C$ était le siège de phénomènes d'autoxydation, et que ceux-ci étaient notablement accrus par catalyse par les phtalocyanines, et en particulier par celle de nickel. Deux types de peroxydes P_1 et P_2 , ayant la structure suivante pour un corps A, permettaient d'expliquer la formation de tous les produits identifiés dans ces réactions :



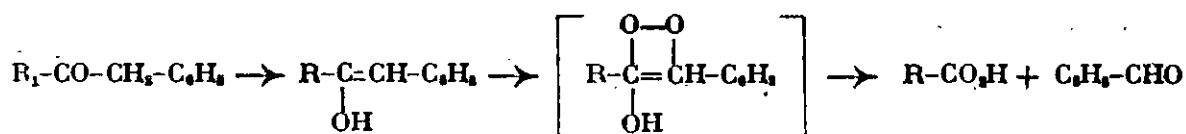
Il est intéressant de voir quels sont les produits obtenus dans l'autoxydation de corps contenant la double liaison $C = O$. Nous laisseront provisoirement de côté les acides gras et leurs dérivés, contenant ce groupement $C = O$, pour nous attacher à l'étude des cétones. Nous ne parlerons pas de l'autoxydation des aldéhydes, phénomène beaucoup mieux connu et étudié que celle des cétones.

D'après les exemples étudiés, l'autoxydation des cétones, de formule générale $R-CO-CH_2-R'$, porte sur le CH_2 voisin du groupe carbonyle pour donner d'abord un peroxyde type P_1 : $R-CO-CH(R')-R'$. Ce peroxyde évolue de deux façons diffé-



rentes : soit vers la formation d' α -dicétone $R-CO-CO-R'$, soit vers la coupure en aldéhydes $R-CHO + R'-CHO$, ceux-ci subissant le plus généralement une oxydation ultérieure en acides $R-CO_2H + R'-CO_2H$. La proportion d' α -dicétone est en général nettement inférieure à celle des acides.

Notons que Jenkins (2) propose dans le cas des cétones aromatiques $R'-CO-CH_2-C_6H_5$, un mécanisme différent faisant intervenir la forme énolique de la cétone, et écrit :



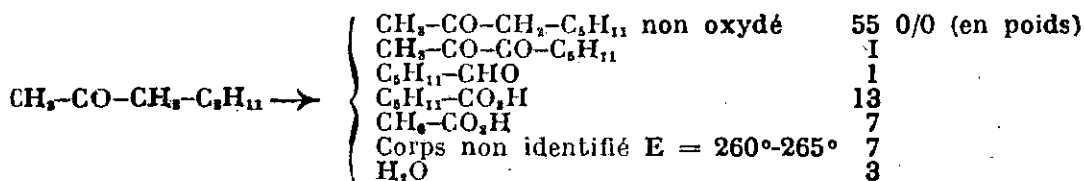
Le passage par cette forme énolique n'est pas nécessaire pour expliquer l'autoxydation des cétones. Il suffit d'admettre que la fonction $C=O$ agit sur le CH_2 en α et le rend susceptible d'être oxydé. Cette activation est analogue à celle que produit un groupement C_2H_5 sur le CH_2 voisin, ainsi que je l'ai déjà montré (1).

Résultats. — De façon générale, les cétones saturées exigent pour être oxydées une température plus élevée (120° - 130°) que les carbures éthyléniques de structure comparable (60° - 80°).

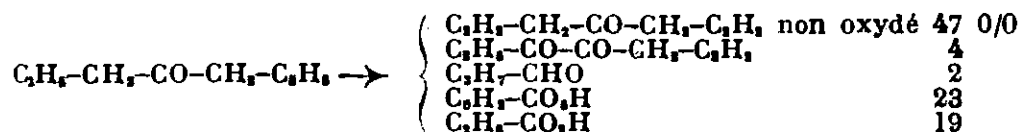
L'expérience montre qu'une méthylcétone $CH_3-CO-CH_2-R$ (exemple : la méthylhexylcétone) est autoxydée plus difficilement qu'une autre de formule $R-CH_2-CO-CH_2-R$ (exemple : la butyrone), ce qui est normal puisque dans ce dernier cas, il y en a α du $C=O$ deux groupements CH_2 susceptibles d'être oxydés, alors qu'il n'y en a qu'un dans le premier cas. Avec une cétone cyclique comme la cyclohexanone, on obtient par coupure, non pas deux acides, mais un diacide, l'acide adipique.

Oxydation de la méthyléthylcétone (butanone-2). — Dans les conditions où l'on peut oxyder la méthyléthylcétone, c'est-à-dire à 60° , celle-ci ne s'oxyde pas du tout (1) la température n'étant pas assez élevée.

Oxydation de la méthylhexylcétone (oclanone-2). — L'oxydation de la méthylhexylcétone a duré 100 heures à 130° avec 8/1.000 de phtalocyanine de nickel comme catalyseur. Plusieurs tours de distillation ont permis de séparer diverses fractions. Les fractions acides ont été dosées par $HONa$ N/10 et par la méthode de Duclaux, les constituants cétoniques et aldéhydiques par leurs dérivés cristallisés habituels (semicarbazone, 2,4-dinitrophénylhydrazone). Le bilan de l'oxydation peut se formuler ainsi :



Oxydation de la butyrone (heptanone-4). — L'oxydation a duré 75 heures à 120° avec 8/1.000 de phtalocyanine de nickel. Après oxydation le produit est fortement acide, aussi il est neutralisé par la soude. De la solution aqueuse de neutralisation on extrait à l'éther de l' α -dicétone, et par évaporation on obtient les sels de sodium des acides propionique et butyrique. La fraction organique contient la butyrone n'ayant pas réagi mélangée d'un peu de dicétone, et de l'aldéhyde butyrique. Le bilan est le suivant :



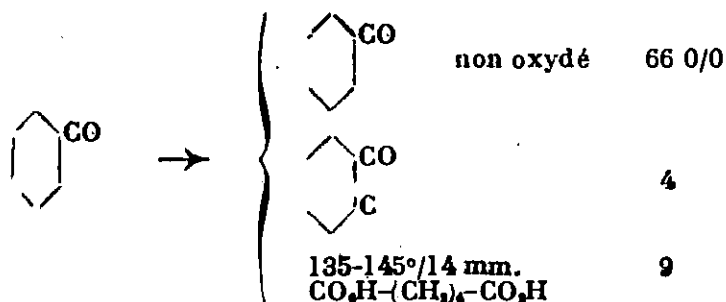
Oxydation de la cyclohexanone. — L'oxydation a duré 100 heures à 125° avec 8/1.000 de catalyseur. Par distillation du produit brut de l'oxydation on sépare :

1° Une fraction contenant la cyclohexanone non touchée mélangée de cyclohexanedione. Les deux constituants en sont séparés selon la méthode de Riley (3) par extraction par la soude de la dicétone sous sa forme énolique;

2° Une fraction 135° - 145° /14 mm colorée en rouge vif, de constitution non établie, déjà trouvée par Riley dans l'oxydation de la cyclohexanone par l'anhydride sélénieux;

3° De l'acide adipique.

Le bilan de cette oxydation est le suivant :



Conclusion. — Les cétones saturées sont autoxydables en présence de phthalocyanine de nickel à des températures de l'ordre de 120°-130° et conduisent à des α -dicétones et, en proportions plus élevées, à des produits de coupure, aldéhydes et acides.

(1) PAQUOT, *Autoxydation et oxydation par l'oxygène catalysés par les phthalocyaniques des carbures éthyléniques et benzéniques*. Masson, Paris, 1943. — (2) JENKINS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, 57, 2733. — (3) RILEY, *Chem. Soc.*, 1932-1879.

(Laboratoire de Chimie
de l'École Normale Supérieure.)

N° 69. — Nota de laboratoire au sujet d'un mode de préparation des cymènes; par M. BRUN (28.2.44).

Dans un travail paru au Bulletin (1) G. Desseigne donne un procédé de préparation des cymènes. Ce mode opératoire consiste à faire réagir l'isopropanol sur le toluène en présence d' H_2SO_4 à 78 0/0, puis à désulfoner le mélange des cymènes formés par un courant de vapeur d'eau à 160°. Cette dernière modification apportée au mode opératoire de Hans Meyer et Konrad Bernhauer (2) a permis à l'auteur d'obtenir un rendement de 82 0/0 de la théorie par rapport à l'isopropanol mis en œuvre (le rendement, sans la désulfonation, ne dépasserait pas 35 0/0).

En employant la méthode préconisée par Desseigne pour préparer de l'acide cymène sulfonique, nous avons constaté que, contrairement aux résultats obtenus par cet auteur, les cymènes formés sont presque entièrement à l'état libre, c'est-à-dire en solution dans l'excès de toluène. Il suffit, quand la réaction est terminée, de verser le produit dans une grande quantité d'eau glacée, de décanter la couche toluénique et laver avec une solution de CO_2Na_2 à 10 0/0. La rectification avec une colonne Robert, permet de séparer les cymènes du toluène en excès et des diisopropyltoluènes.

On obtient de cette façon et directement un rendement de 80 à 82 0/0 de la théorie par rapport à l'isopropanol mis en œuvre.

La désulfonation par un courant de vapeur à 160° n'est donc pas utile.

D'autre part, nous avons pu constater, après différents essais, que l'on peut réduire sensiblement la quantité d' H_2SO_4 à 78 0/0 sans que le rendement soit amoindri.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Nous employons comme appareillage un ballon de 5 litres à 3 tubulures avec agitateur mécanique, réfrigérant à reflux, ampoule à robinet et thermomètre plongeant dans la masse. Dans le ballon on introduit :

Toluène	1.600 g
H_2SO_4 à 78 0/0.....	2.600 g

On met l'agitateur en marche, chauffe à 70° et ajoute, par l'ampoule, en 1 heure :

Isopropanol.....	460 g
------------------	-------

Après introduction, on agite encore pendant 3 heures à 70°, puis termine par un chauffage de 1 heure à 100°. Après refroidissement, on verse la masse dans une grande quantité d'eau glacée, décanter et lave la couche toluénique avec une solution de CO_2Na_2 à 10 0/0. On rectifie avec une colonne Robert.

Le rendement atteint 80 à 82 0/0 de la théorie.

E_b : 174°-176°, d_{44} : 0,870; $n_{D_{44}}$: 1,4959.

Par le même procédé, nous avons pu préparer avec de bons rendements, en faisant varier légèrement la température de réaction, les produits suivants :

Butylbenzène,
Iso-butylbenzène,
Butyltoluène,
Iso-butyltoluène,
Propylbenzène,
Iso-propylbenzène.

(1) G. DESSEIGNE, *Bulletin de la Société chimique*, avril 1935. 2, 5^e série, n° 4, p. 617. —

(2) HANS MEYER et KONRAD BERNHAUER, *Monatsh. Chem.*, 1929, p. 53-54; 721-752.

SUR LES HALOHYDRINES DES α -GLYCOLS

Conférence faite devant la Société Chimique de France,

le 7 Décembre 1944,

par M. le Professeur TIFFENEAU

Membre de l'Institut.

L'étude des halohydrines des α -glycols présente le plus grand intérêt théorique en raison des nombreux cas d'isomérisie plane ou spatiale que présentent ces composés et qui, non seulement entraînent des répercussions souvent remarquables sur leurs propriétés physiques et chimiques ainsi que sur leurs modes d'obtention, mais qui comportent, en outre, de curieux et troublants phénomènes d'épimérisation (inversion de Walden) venant souvent compliquer leur étude.

Ces isomérisies, qui ont toujours préoccupé les chercheurs, résultent de la place respective que peuvent occuper, aussi bien en structure plane que spatiale, l'halogène et l'hydroxyle, notamment dans les composés dissymétriquement ou même inégalement substitués. On peut en effet distinguer les cas d'isomérisie plane ou de position et ceux d'isomérisie spatiale qui sont représentés, en dehors de l'isomérisie optique, par les isomères *cis* et *trans* (diastéréoisomérisie).

La formation exclusive ou seulement prépondérante de l'un ou de l'autre de ces isomères a donné lieu à de longues discussions et l'on a été conduit à formuler diverses règles qui généralement font intervenir comme condition principale la nature et le nombre des radicaux qui sont substitués sur les composés initiaux ainsi que la place qu'ils occupent dans ces composés.

Il n'est pas jusqu'aux questions de nomenclature qui, dans ce domaine comme dans d'autres, ont souvent rendu difficile l'exposé des faits, si bien qu'on a été conduit à adopter de nouvelles expressions comme le sont les mots « érythro » et « thréo » qui s'appliquent aux halohydrines symétriquement substituées et qui permettent d'exposer clairement les rapports que présentent ces halohydrines avec les glycols dont elles dérivent, notamment lorsqu'il s'agit de glycols bissecondaires substitués par des radicaux identiques, les thréo correspondant aux glycols racémiques et les érythro aux glycols méso. A côté de l'intérêt théorique considérable qui s'attache à la connaissance des halohydrines d' α -glycols en raison des divers problèmes que soulèvent leurs isomérisies planes et stériques, l'étude de ces composés présente au point de vue historique un intérêt d'importance secondaire sans doute, mais qui pour nous, Français, ne saurait être négligeable car son domaine fait incontestablement partie de notre patrimoine national, patrimoine que, en ce moment plus que jamais, il est de notre devoir de défendre et d'accroître. Ai-je besoin de rappeler que la classe des halohydrines a été créée par Wurtz qui, le premier, en a décrit le principal terme ainsi que quelques-uns de ses homologues, et que c'est à lui que nous devons la connaissance des relations fondamentales des halohydrines avec les glycols et avec les époxydes. Certes l'extension qu'a prise par la suite cette étude, en fait une œuvre collective à laquelle ont participé les chimistes de la plupart des nations civilisées, mais il faut toutefois reconnaître et souligner que, parmi ces derniers, les chimistes français occupent une part importante.

Tout récemment encore la question de l'isomérisie spatiale des halohydrines, restée si longtemps en sommeil, a été reprise à nouveau et sous l'impulsion de quelques chimistes américains, pour la série acyclique, et de mes collaborateurs pour les séries cyclique et cyclanique, cette question a pris un développement considérable et a conduit à des résultats aussi curieux qu'inattendus.

Au surplus, ce n'est pas parce qu'elle est la plus récemment étudiée que la question de l'isomérisie spatiale des halohydrines doit être considérée comme la plus intéressante.

L'isomérisie plane ou isomérisie de position qui, comme on le sait, dépend de la place qu'occupent en structure plane l'halogène et l'hydroxyle, soulève des problèmes non moins captivants, aussi bien au point de vue des règles qui président à la répartition de ces substituants sur les deux atomes de carbone de la fonction halohydrine, qu'en ce qui concerne les propriétés très différentes que présentent les divers isomères ainsi créés, isomères de position aussi bien que diastéréoisomères.

C'est à l'étude de ces diverses questions que je me propose de consacrer cette conférence qui comprendra ainsi deux parties distinctes l'une concernant les modes

d'obtention des halohydrines et la nature des isoméries planes ou spatiales qui en résultent; l'autre, limitée à l'étude des particularités qui présentent les réactions de déshalogénéation des halohydrines suivant leurs diverses isoméries.

Avant d'aborder mon sujet et pour éclairer à l'avance les diverses voies que nous allons suivre, je voudrais dès maintenant préciser quelques-unes des règles que cette étude a conduit à formuler, aussi bien au point de vue de l'isométrie spatiale que de l'isométrie de position.

Tout d'abord au point de vue *spatial*, on peut établir comme règle absolue que tous les modes de formation des halohydrines (*) ainsi que la plupart de leurs réactions de déshalogénéation (**), comportent une inversion de Walden; il en résulte que les halohydrines obtenues sont toujours des *trans* si l'on est parti de composés *cis* et que par leur déshalogénéation ces *trans* halohydrines sont transformées en dérivés *cis* capables de revenir aux halohydrines initiales avec leur forme spatiale originelle. Vice versa, les composés *trans* sont transformés en halohydrines *cis* et celles-ci régénèrent par déshalogénéation les composés *trans* initiaux.

Au point de vue de l'*isométrie de position*, c'est-à-dire de la place qu'occupent en structure plane l'halogène et l'hydroxyle, nous verrons que quelques règles générales peuvent être formulées notamment en ce qui concerne la présence de certains radicaux comme les radicaux aryle qui sont à forte capacité affinitaire ou à fort pouvoir résonnateur comme on tend à le dire à présent. Ces radicaux interviennent en effet, non seulement pour orienter dans un sens déterminé la formation des halohydrines par suite de leur tendance à repousser l'halogène sur le carbone éloigné de ce radical, mais aussi pour influencer le mode de déshalogénéation des halohydrines grâce aux aptitudes migratrices que possèdent ces radicaux et qui les font se détacher de l'atome de carbone sur lequel ils étaient fixés, pour venir se placer sur le carbone voisin, créant ainsi des modifications structurales, qui constituent les transpositions moléculaires.

Comme on le voit, c'est là un vaste et difficile sujet, non seulement parce que deux problèmes s'y trouvent étroitement imbriqués et souvent confondus, quoique nettement distincts, celui de l'isométrie plane et celui de l'isométrie spatiale, mais aussi parce que ces problèmes présentent parfois des solutions absolument différentes dans chacune des trois séries acyclique, cyclique et cyclanique et qu'il importe en conséquence d'étudier celles-ci séparément, parfois même dans un ordre très différent suivant les exigences de la logique ou les nécessités de l'exposé didactique.

PREMIÈRE PARTIE

MODES D'OBTENTION DES HALOHYDRINES.

Les modes de formation ou d'obtention des halohydrines des α -glycols que je me propose d'étudier ici sont, d'une part, l'action des hydracides ou de leurs générateurs sur les glycols ainsi que sur les époxydes, et la fixation des acides hypohalogénés sur les composés éthyléniques, c'est-à-dire des réactions qui, toutes, conduisent à des halohydrines dans lesquelles la position plane et spatiale de l'halogène est très variable et doit être expérimentalement établie dans chaque cas; d'autre part, l'action des organomagnésiens sur les cétones halogénées, qui conduit toujours à des halohydrines dans lesquelles la place de l'halogène en structure plane est déterminée d'avance, alors que sa position spatiale doit, comme dans les modes d'obtention précédents, être de même établie pour chaque cas particulier. Ce dernier mode de formation des halohydrines par des réactions magnésiennes se montre ainsi le plus simple; c'est lui que j'examinerai tout d'abord.

§ 1. — Formation des halohydrines par les réactions magnésiennes.

Comme nous venons de le dire, les méthodes magnésiennes sont les seules qui conduisent à des chlorhydrines dans lesquelles la position de l'halogène en structure plane est absolument certaine, alors que la structure spatiale est, comme nous allons le voir, modifiée dans tous les cas comportant des diastéréoisomères. Ces méthodes

(*) Cette règle s'applique aussi bien à la création de la fonction alcool (réaction magnésienne) qu'à l'introduction de l'halogène (autres réactions).

(**) Lucas et Gould ont formulé la même conclusion à la suite de leurs recherches sur les chloro-3 butanol-2 *cis* et *trans*. Pour ces auteurs, l'addition de ClOH sur les *cis* et *trans* butène, la fixation de ClH sur les deux époxybutanes (mésos et dl) avec formation respective dans les deux cas de thréo- et d'érythro-chloro-3 butanol-2, enfin l'action de HOK avec retour aux époxydes primitifs sont toutes accompagnées d'une modification de la configuration résultant d'une inversion de Walden.

consistent à faire réagir les composés organomagnésiens le plus généralement sur les cétones α -halogénées mais parfois aussi sur les aldéhydes et sur les époxydes α -halogénés (*) (2). Dans ces réactions, les organomagnésiens peuvent intervenir, soit comme agents réducteurs, mais dans quelques cas seulement, pour transformer les halogénocétone telles que $R-CO-CX <$ en halohydrines $R-CHOH-CX <$ dans lesquelles la fonction alcool est toujours secondaire alors que la fonction halogénée peut être primaire, secondaire ou plus rarement tertiaire (2); soit, dans la grande majorité des cas, comme agents fixateurs de radicaux (action condensatrice) pour transformer les mêmes cétones halogénées ou leurs isomères aldéhydiques ou époxydiques en halohydrines $R-C(OH)-CX <$ dans lesquelles, comme dans les précédentes, l'halogène peut se trouver sur un carbone primaire ou secondaire, mais plus rarement tertiaire, car dans ce cas l'halogène très mobile peut réagir à l'intérieur du complexe magnésien $R-C(OMgH)-CCl <$ avec élimination de X, Mg et formation de cétones ou parfois d'aldéhydes. Cette élimination de X, Mg avec formation de cétones (ou d'aldéhydes) peut également avoir lieu dans la plupart des autres cas lorsque la réaction est effectuée à chaud et surtout après qu'on a évaporé le solvant de façon à élever la température. Les réactions accessoires que l'on peut alors observer, soit dans l'action réductrice de quelques dérivés organomagnésiens, soit surtout dans l'action condensatrice de tous les autres dérivés, conduisent à l'obtention de divers produits de transformation des halohydrines: tantôt ce sont, comme en série aliphatique des époxydes ou leurs produits d'isomérisation aldéhydique ou cétonique, généralement sans transposition, tantôt ce sont des cétones qui souvent sont formées au cours d'une réaction transpositrice, avec migration d'un des radicaux substituants qui vient prendre la place de l'atome d'halogène (*).

Nous ne nous occuperons pas ici de ces réactions accessoires qui ont été étudiées spécialement dans d'autres mémoires. Je me bornerai à signaler que, lorsqu'on opère à froid et en évitant tout excès d'organomagnésien, les cétones α -chlorées et même les cétones α -bromées, quoique avec des rendements moindres (**), conduisent à des halohydrines dans lesquelles la position de l'halogène est déterminée d'avance et reste invariable.

La seule question qui se pose donc est de savoir quelle est la position spatiale qu'occupent l'halogène et l'hydroxyle dans ces halohydrines. J'examinerai tout d'abord parmi les réactions magnésiennes celles qui sont réductrices, puis celles qui sont fixatrices de radicaux.

1° *Action réductrice des organomagnésiens sur les cétones α halogénées.* — Cette méthode, qui n'a pas été signalée dans l'article chlorhydrines du Traité de Grignard, semble n'avoir été appliquée jusqu'ici qu'en série cyclanique et à quelques cyclanones α -chlorées, notamment à la chlorocyclohexanone qui, en présence des magnésiens réducteurs, est transformée en chlorocyclohexanol *cis*, mêlée d'un peu de *trans* (3).

Cette réduction a d'ailleurs été réalisée également par d'autres agents réducteurs, notamment par l'isopropylate d'aluminium (***) (4) et même appliquée à un dérivé bromé tel que l' α -bromocyclohexanone avec formation d'un bromocyclohexanol qui semble être le *cis* (****) (5). Ainsi la réduction des cyclanones α halogénées conduit surtout à des halohydrines *cis*; on peut supposer que cette réaction partiellement dissymétrique est due à l'influence inductrice exercée par le carbone asymétrique de la fonction halogène. Nous allons voir qu'il en est de même pour ce qui concerne l'action condensatrice des organomagnésiens sur les chlorocycla-

(*) On n'a pas envisagé ici certains autres modes de formation des halohydrines dans lesquels la place de l'halogène en structure plane est également sûre, notamment l'action à froid de SO_2H_2 à 80 0/0 sur divers carbures éthyliques halogénés tels que $CH_3 = C(CH_3)-CH_2Cl$ qui se transforme en $(CH_3)_2C(OH)CH_2Cl$ ou encore le chauffage des chlorhydrines avec un bromure ou un iodure alcalin transformant celles-ci en les bromhydrines ou iodhydrines correspondantes. Dans ce dernier cas, il serait intéressant de voir si cette transformation est accompagnée d'inversion de Walden.

(**) Il est bien connu que ce mode de formation des halohydrines s'applique également aux aldéhydes et aux époxydes α -halogénés. Toutefois, avec ces derniers, l'ouverture de l'anneau époxydique peut en principe se faire dans les deux sens possibles et donner ainsi des halohydrines de glycols α ou β ; néanmoins avec l'épichlorhydrine on n'obtient que les dérivés. Au contraire, aucune incertitude avec les aldéhydes α halogénés qui donnent des halohydrines à fonction alcool secondaire. Ici également il peut se produire surtout avec les aldéhydes bromés des réactions accessoires transformant les halohydrines en cétones et celles-ci en alcools tertiaires.

(*) Ces produits aldéhydiques ou cétoniques peuvent eux-mêmes être transformés par l'organomagnésien en alcools secondaires ou tertiaires.

(**) Il ne semble pas qu'on ait tenté d'opérer avec les cétones α iodées pour lesquelles les réactions secondaires doivent être prédominantes.

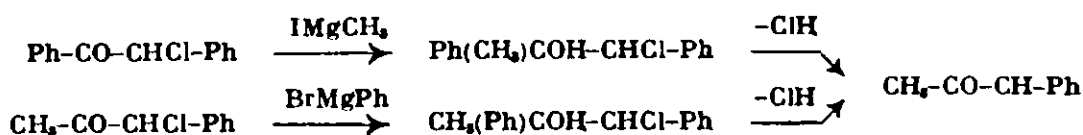
(***) Le même réactif appliqué à la bromopropiophénone fournit la bromhydrine $C_6H_5CHOH-CHBr-CH_3$ mais sans qu'on ait précisé s'il s'agit d'un dérivé *cis* ou *trans*.

(****) L'isomère obtenu par Bedos par Br_2Mg sur l'époxy-cyclohexane est un *trans* (Eb., 87-88) alors que celui de Winstein est probablement le *cis* (Eb., 85*, 5-88*, 5).

nones du moins pour celles qui ne sont pas substituées, c'est-à-dire dans lesquelles n'intervient pas l'influence orientatrice d'une ou de diverses substitutions d'après leur position dans l'espace.

2° *Action condensatrice des organomagnésiens sur les cétones α halogénées.* — Cette méthode, beaucoup plus générale que la précédente, a été appliquée dans les conditions expérimentales les plus variées, c'est-à-dire soit en recourant à des organomagnésiens appartenant aux trois séries acyclique, cyclique et cyclanique, soit encore en faisant agir ces magnésiens sur des cétones halogénées provenant de chacune de ces séries. Toutefois, il semble bien, comme nous allons le voir, que c'est principalement en série cyclanique qu'on s'est préoccupé de la nature des isoméries spatiales ainsi créées. En série *acyclique* notamment, on a surtout étudié l'action des organomagnésiens sur la chloracétone qui, comme on le sait, ne peut conduire qu'à des chlorhydrines ne présentant pas de diastéréoisomérisation, puisque celles-ci ne comportent qu'un seul carbone asymétrique. Dans un seul cas, au cours de l'étude que j'ai effectuée en 1907 avec M. Fourneau, en faisant agir un magnésien convenable, BrMgC_2H_5 , sur la chloro-3 butanone-2; il a dû se former l'un des deux diastéréo-isomères, mais sans qu'il fut bien caractérisé (*) (6).

a) En série *cyclique*, c'est seulement dans des expériences toutes récentes (7) que nous avons pu, M^{lle} Tchoubar, Le Tellier et moi, constater la formation très probablement exclusive de chacune des deux chlorhydrines diastéréoisomères, en utilisant une technique, qu'avec M^{lle} Jeanne Levy, j'avais déjà proposée en 1927 (8) et qui consiste à intervertir l'ordre d'introduction des radicaux. Dans les deux cas, la réactivité du carbonyle cétonique est rendue dissymétrique par l'influence inductrice du groupe asymétrique CHCl .



Les deux chlorhydrines ainsi obtenues se différencient par leurs constantes ainsi que par leur transformation en époxydes dont les constantes sont nettement différentes (7). Toutefois, pas plus dans cette étude que dans celle rapportée ci-dessus (8), il n'a pas été possible de distinguer la chlorhydrine *cis* de la *trans*, soit par la détermination des vitesses de réaction avec HOK , soit par la déshalogénéation magnésienne qui élimine ClH et qui transforme l'une et l'autre chlorhydrine en diphenylacétone par migration préférentielle du phényle. Nous allons voir que l'on a été plus heureux en série cyclanique.

b) En série *cyclique*, l'action des organomagnésiens sur le carbonyle des chlorocyclanones est toujours une réaction dissymétrique résultant, ici également, de l'influence inductrice exercée sur ce carbonyle par le carbone asymétrique du CHCl ; elle conduit, en effet, soit à l'un seulement des deux diastéréoisomères théoriquement possibles, soit à un mélange de ces deux diastéréoisomères, mais dans lequel l'un d'eux est nettement prédominant. Cette prédominance exclusive ou simplement relative de l'un des deux isomères semble dépendre de la présence de radicaux substituants, qui, suivant leur position, influenceraient plus ou moins dissymétriquement la réactivité du carbonyle cétonique. Quoi qu'il en soit de cette hypothèse, nous sommes contraints par les faits à examiner séparément les dérivés halogénés des cyclanones non substituées (cyclopentanone, cyclohexanone) puis ceux de diverses cyclanones substituées.

α) *Halogénocyclanones non substituées.* — Jusqu'ici, trois cyclanones α -halogénées ont été soumises à l'action des organomagnésiens à froid, la chlorocyclopentanone ainsi que la chloro- et la bromocyclohexanone. Dans tous les cas on obtient avec IMgCl , un mélange d'halohydrines *cis* et *trans* dans lequel la *cis* est fortement prépondérante. On le démontre non seulement par l'action de la potasse à froid qui transforme la *trans* en époxyde alors que la *cis* reste inaltérée; mais encore par la déshalogénéation magnésienne qui, avec l'isomère *cis*, fournit une alcoylcyclanone par migration de l'alcoyle et sans modification de cycle, alors qu'avec la *trans*, il se forme un acidylecyclane par migration d'un CH_2 du cycle entraînant le raccourcissement de ce dernier (*).

Ainsi, dans tous les cas où la déshalogénéation magnésienne conduit à un mélange de deux cétones, une alcoylcyclanone et un acidylecyclane l'une dont le carbonyle

(*) L'étude de cette réaction mériterait d'être reprise en opérant comme je vais l'exposer maintenant, c'est-à-dire en intervertissant l'introduction des radicaux notamment en faisant agir BrMgCH_3 sur $\text{CH}_3\text{-CO-CHCl-C}_2\text{H}_5$.

(*) Bartlett qui le premier avait constaté et prouvé que la réaction magnésienne conduit à l'isomère *cis*, n'avait pas observé la formation simultanée du *trans* en petite quantité. Nous avons réussi plus tard à démontrer cette formation en recourant aux deux réactions ci-dessus décrites.

est resté intracyclique et par conséquent sans modification de cycle, l'autre, dont le carbonyle initial est devenu extracyclique après raccourcissement du cycle, il semble qu'on puisse affirmer que l'halohydrine se formant dans toute réaction magnésienne à partir d'une halogénocyclanone non substituée est constituée par un mélange des deux diastéréoisomères *cis* et *trans*, mais avec prépondérance constante du *cis*, alors que pour les halogénocyclanones substituées, examinées ci-après, il y a formation exclusive de l'un des deux diastéréoisomères tantôt le *cis*, tantôt le *trans*, suivant l'influence orientatrice du radical substituant.

b) *Halogénocyclanones substituées*. — L'étude de l'action des organomagnésiens sur les halogénocyclanones substituées n'a été effectuée jusqu'ici qu'avec IMgCH_3 , et seulement sur deux méthylcyclohexanones α chlorées l'une méthylée en 4 et l'autre en 5. Toutefois, les auteurs qui ont abordé cette étude n'ont pas cherché à isoler et à caractériser la ou les chlorhydrines initialement formées, mais seulement les cétones provenant de la transformation spontanée de ces halohydrines au cours de la réaction génératrice.

M^{lle} Tchoubar et moi, nous avons entrepris cette étude, en 1934, en l'appliquant plus spécialement aux deux méthyl-5 chloro-2 cyclohexanones diastéréoisomères; l'une que, suivant Godchot et Bedos, l'on peut assez facilement préparer à l'état de pureté car elle est cristallisée, alors que l'autre est liquide et renferme toujours un peu de son isomère. Pour chacune de ces deux cétones, nous avons pris soin d'isoler la chlorhydrine formée. Nous constatâmes alors que l'on obtient ainsi deux chlorhydrines essentiellement distinctes, car, comme nous le verrons plus loin, elles se comportent tout différemment au cours de leur déshalogénéation magnésienne, l'une d'elle se transposant en méthyl-3 acétyl-1 cyclopentane dans laquelle le carbonyle initialement intracyclique est devenu extracyclique, en même temps que le cycle initial a subi un raccourcissement dû à la migration d'un de ses chaînons; l'autre se transposant presque entièrement en diméthylcyclohexanone par une migration du méthyle, c'est-à-dire dans les deux cas par un mécanisme semi-pinacolique.

Toutefois, nous ne savions pas encore à cette époque, quelle était la structure spatiale des deux chlorhydrines ainsi formées et par conséquent laquelle était la *cis* ou la *trans* et encore moins quelle était la cause de ce comportement si curieusement différent. C'est seulement quelques années plus tard que nous fûmes amenés à montrer que la chlorhydrine *trans* est celle qui par déshalogénéation magnésienne et par suite de la migration d'un CH_3 , se transforme en méthylacétylcyclopentane avec raccourcissement de cycle, alors que la *cis* est celle qui, dans les mêmes conditions, donne la diméthylcyclohexanone par migration d'un CH_3 , et sans modification de cycle. Nous verrons plus loin comment il convient d'interpréter le mécanisme de ces réactions essentiellement différentes: migration d'un CH_3 , dans l'une et du CH_3 , dans l'autre, toutes deux résultant d'une transposition semi-pinacolique (*).

Quoiqu'il en soit, l'ensemble des faits qui viennent d'être exposés permettent de préciser d'une façon certaine quelle est la structure *cis* ou *trans* des halohydrines des cyclanediols et de conclure que dans la formation de ces halohydrines par des réactions magnésiennes, l'influence inductrice qu'exerce le carbone asymétrique porteur de l'halogène sur la réactivité dissymétrique du carbonyle cétonique voisin n'atteint son maximum, c'est-à-dire avec formation exclusive de l'un seulement des deux diastéréoisomères, que lorsque viennent s'y ajouter d'autres influences dissymétriques, comme celles qui résultent de la présence d'un méthyle sur les divers carbones du cycle (*); dans tous les autres cas, il y a formation des deux diastéréoisomères mais avec prépondérance de l'un d'eux.

§ 2. — Mode de formation des halohydrines par action des hydracides ou de leurs générateurs sur les α -glycols ou sur leurs esters acétiques.

Le mode de formation des halohydrines par estérification partielle des glycols, qu'on réalise en faisant agir sur ceux-ci les hydracides ou leurs générateurs, est l'un des plus simples que l'on puisse concevoir. À la suite de Wurtz qui, le premier, l'appliqua à l'éthanediol, divers auteurs l'utilisèrent avec succès pour préparer certaines halohydrines surtout en série aliphatique. Dans les autres séries, on a eu plus rarement recours à cette méthode qui, même lorsque l'action de l'hydracide est ménagée, conduit d'emblée aux dihalohydrines, comme dans le seul cas bien étudié en série cyclique, celui de l'hydrobenzoline. Pour cette méthode, comme pour toutes les autres, le problème qui se pose concerne la nature des isoméries que cette

(*) Cette distinction entre *cis* et *trans* ressortait également de l'action de la potasse qui, comme l'avait montré Bartlett transforme à froid les halohydrines *trans* en *cis* époxydes alors qu'elle est sans action sur les *cis* halohydrines.

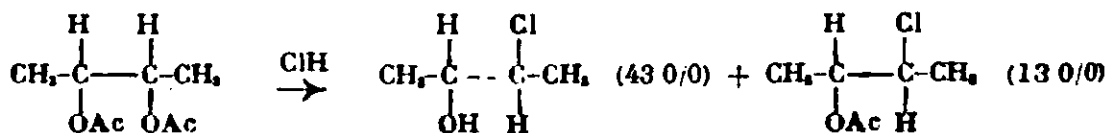
méthode peut créer, isomérisation plane et isomérisation spatiale. La solution de ce problème est plus ou moins simple suivant la structure des glycols envisagés. C'est ainsi qu'en ce qui concerne la formation des halohydrines des glycols primaires secondaires, il ne peut pas y avoir de diastéréoisomérisation mais uniquement isomérisation de position $R-CHOH-CH_2X$ ou $R-CHX-CH_2OH$, celle-ci est donc seule en question pour ces halohydrines. Au contraire, avec les glycols bisecondaires et présentant deux substitutions identiques, il ne saurait se former d'isomères de position mais seulement des diastéréoisomères *cis* et *trans*. Enfin dans le cas des autres glycols, les deux types d'isomérisation peuvent se produire simultanément ce qui complique beaucoup leur étude, si bien que notamment dans la série du pentanediol-2.3 certains auteurs (9) semblent y avoir renoncé et ont préféré examiner l'estérification complète conduisant aux dihalohydrines plutôt que l'estérification partielle conduisant aux halohydrines.

Nous examinerons ces divers cas dans chacune des trois séries acyclique d'abord, puis cyclanique et cyclique.

1°. — *Série acyclique*. — Les deux types de glycols les mieux étudiés sont ceux à fonction primaire secondaire, dont quatre représentants ont été examinés, et ceux à fonction bisecondaire parmi lesquels deux seulement ont fixé l'attention des chercheurs, le butanediol-2.3 et le pentanediol-2.3. D'ailleurs, pour ce dernier et pour les raisons que nous venons de dire, on n'a étudié que l'estérification complète dont nous n'avons pas à nous occuper ici, mais dont nous devons signaler qu'au point de vue spatial, celle-ci ne comporte qu'une seule inversion de Walden se produisant probablement au cours de l'estérification de la première des deux fonctions alcool.

a) *Glycols primaires secondaires* $R-CHOH-CH_2OH$. — L'estérification directe de ces glycols par chauffage avec ClH ou BrH concentrés (*) a été réalisée dans quatre cas pour $R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7$, et C_4H_9 (10) (11); elle conduit dans tous les cas aux halohydrines $R-CHOH-CH_2X$. C'est donc la fonction alcool primaire qui est estérifiée la première. Dans chacun de ces quatre cas, on a pu effectuer l'estérification partielle par BrH sur des glycols actifs sans observer de racémisation ou d'inversion, sauf lorsque R est un éthyle le glycol dextrogyre étant alors transformé en bromhydrine lévogyre (12), particularité non encore expliquée.

b) *Glycols bisecondaires*. — Un seul glycol bisecondaire, le butanediol-2.3, a été bien étudié au point de vue de la seule isomérisation qu'engendre son estérification chlorhydrique ou bromhydrique, l'isomérisation spatiale. Cette estérification a été réalisée, non sur le glycol lui-même, mais sur son ester diacétique (**). C'est ainsi que le *mésodiacétate* (*cis*) estérifié par chauffage avec un soluté de ClH concentré (38 0/0) additionné de quelques gouttes de SO_3H_2 , conduit, après inversion de Walden, à la thréochlorhydrine (43 0/0), accompagnée d'un peu (13 0/0) de son ester acétique.



Ainsi l'estérification halohydrique directe de l'une des deux fonctions alcool des glycols est accompagnée d'une inversion de Walden. Il n'en est pas de même de l'estérification de la seconde fonction alcool qui s'effectue avec conservation de la structure spatiale de l'halohydrine.

2°. — *Série cyclanique*. — L'estérification halohydrique directe n'a été réalisée jusqu'ici qu'avec un seul cyclanediol, le *trans* cyclopentanediol et elle fournit, avec ClH à chaud, un mélange de *cis* et de *trans* chlorhydrines dans lequel la *trans* prédomine; l'inversion de Walden est donc certaine pour la plus grande partie du diol et peut-être même pour la totalité, mais à condition d'admettre une isomérisation secondaire d'une partie du *trans* en *cis*.

L'estérification chlorhydrique indirecte a été étudiée dans mon laboratoire par M^{lle} Tchoubar en recourant au chlorure de thionyle qui transforme le *trans* cyclohexanediol en sulfite bien cristallisé; celui-ci, chauffé avec ClH , fournit la *trans* chlorhydrine du cyclohexanediol. Il n'y a donc pas apparemment d'inversion de Walden; mais, on peut supposer, avec M^{lle} Tchoubar, qu'il y a eu deux réactions successives, chacune avec inversion de Walden; l'une, consistant dans la formation

(*) On ne semble pas avoir étudié l'estérification des α -glycols par ClH mais seulement celle des β -glycols.

(**) L'estérification du *mésodiacétate* par BrH concentré à la température ordinaire conduit à la *dl*-dibromhydrine, c'est-à-dire avec une seule inversion, mais en plusieurs étapes dont on a pu isoler les divers termes, notamment le thréo-chloro-3 butanol formé dans l'avant-dernière étape et que BrH transforme finalement sans inversion en *dl*-dibromhydrine. Il en est probablement de même du diacétate de *dl*-butanediol-2.3 que BrH concentré transforme à froid en *méso*-dibromhydrine.

d'époxy cyclohexane, alors que dans l'autre, il y aurait fixation de ClH sur cet époxyde. Cette hypothèse est rendue très probable par le fait que, dans les mêmes conditions, le sulfite de *cis* cyclohexanediol bien cristallisé également ne fournit pas de chlorhydrine ce qui tient sans doute à l'inexistence des *cis* époxydes en série cyclanique.

3°. — *Série cyclique*. — Dans cette série, on semble n'avoir étudié qu'un seul glycol, l'hydrobenzoline, qui est biseconde et dont les deux radicaux substituants sont identiques, ce qui implique qu'il ne se pose ici qu'un unique problème d'isomérisie spatiale. L'estérification chlorhydrique directe en solution étherée et à froid conduit d'emblée au *trans* dichlorure de stilbène (14), c'est-à-dire avec une seule inversion de Walden, sans qu'on puisse isoler la chlorhydrine intermédiaire. L'estérification halohydrique indirecte par les halogénures de phosphore ne paraît avoir donné aucun résultat qui nous intéresse ici, car elle conduit surtout aux dihalogénures de stilbène. L'emploi du chlorure de thionyle, tenté sans succès appréciable par Kitasato (15), a été à nouveau repris dans mon laboratoire par M. Reulos (16), qui, en recourant à la technique élaborée par M^{lle} Tchoubar, a obtenu le résultat cherché. L'hydrobenzoline méso (*cis*) donne en effet un sulfite cristallisé que ClH transforme à chaud en une chlorhydrine érythro (*cis*), c'est-à-dire de même structure spatiale et par conséquent sans inversion de Walden apparente, mais probablement par deux inversions successives, l'une dans la transformation du sulfite en époxyde par perte de SO_2 , l'autre par addition de ClH à l'époxyde ainsi formé intermédiairement. De même, l'isohydrobenzoline racémique (*trans*) donne avec SOCl_2 un sulfite cristallisé que ClH transforme en chlorhydrine thréo (*trans*), c'est-à-dire également sans inversion apparente, mais probablement par une double inversion.

§ 3. — Formation des halohydrines par fixation des hydracides sur les époxydes.

Comme on le sait depuis Wurtz, du moins pour ce qui concerne l'époxyéthane et ClH (*) (17), la fixation des hydracides sur les époxydes peut être réalisée par action directe à froid des hydracides, soit en les faisant passer à l'état gazeux dans l'époxyde employé pur ou dissous dans un solvant, soit en agitant ces époxydes ou leurs solutions, avec une solution aqueuse concentrée contenant soit l'hydracide soit un de ses sels métalliques notamment ceux de magnésium. Depuis quelques années on a montré que l'on peut opérer en solution étherée et par conséquent en phase homogène en recourant aux étherates d'halogénure de magnésium (**) (18).

Quel que soit son mode de réalisation, la fixation des hydracides par les époxydes peut, suivant les cas, donner lieu soit à des isomérisies planes (sauf pour les époxydes présentant des substitutions symétriques et identiques), soit à des isomérisies spatiales (sauf pour les époxydes monosubstitués ou dissymétriquement disubstitués). Tandis que la nature des isomérisies planes ainsi réalisées est assez irrégulière et parfois difficile à codifier, il n'en est plus de même en ce qui concerne les isomérisies spatiales qui toutes sont définitivement établies et dont l'interprétation est relativement facile car elles résultent toutes d'une inversion de Walden se produisant lors de l'ouverture de l'anneau époxydique si bien que les isomères obtenus sont l'inverse des époxydes, savoir des *trans* halohydrines à partir des époxydes *cis* et des *cis* à partir des époxydes *trans*.

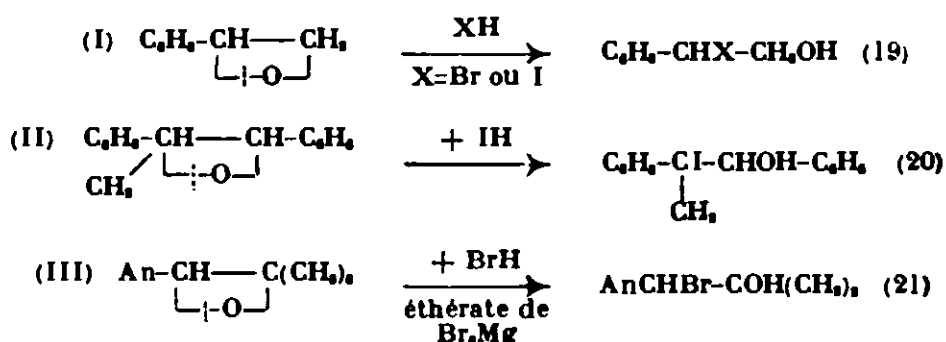
Quant à la nature des isomères de position, elle dépend essentiellement du mode de rupture de l'oxygène époxydique, celle-ci se produisant différemment en série aromatique (rupture du côté du carbone le plus substitué) et en série aliphatique (rupture du côté du carbone le moins substitué). Nous examinerons séparément les cas d'isomérisie plane et ceux d'isomérisie spatiale, chacun d'eux étant envisagé dans les trois séries, acyclique, cyclanique et cyclique.

1° *Isomérisie plane dans la fixation des hydracides sur des époxydes*. — La fixation des hydracides sur les époxydes implique une rupture préalable de l'oxygène époxydique, rupture qui peut se produire sur l'un des deux carbones auxquels cet oxygène est attaché. On pourrait *a priori* supposer que cette rupture doive se produire d'une manière exclusive ou prépondérante du côté du carbone qui est le plus substitué ou qui l'est par les radicaux dont la capacité affinitaire est la plus forte, notamment par les radicaux arylés.

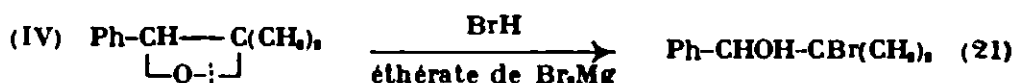
C'est en effet ce que l'on constate en *série cyclique* dans les trois cas formulés ci-après ou c'est du côté de l'aryle, phényle ou anisyle qu'a lieu la rupture de l'anneau époxydique.

(*) La fixation de BrH et de IH sur l'époxy-éthane ne fut réalisée que vingt ans plus tard, par L. HENRY,

(**) Bedos a effectué le premier cette réaction mais sans en isoler l'halohydrine.

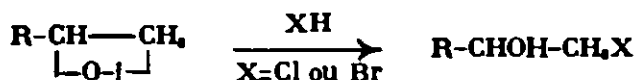


Toutefois, cette rupture peut ne plus avoir lieu du côté du radical aryle quand celui-ci est un phényle qu'on oppose à deux méthyles dont les capacités affinitaires l'emportent sur celles du phényle :



Ces deux cas (III) et (IV) dont nous retrouverons plus loin un exemple dans l'addition de IOH aux dérivés éthyléniques $\text{Ar}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$, sont une preuve évidente de l'influence exercée par les radicaux substitués d'après leurs capacités affinitaires.

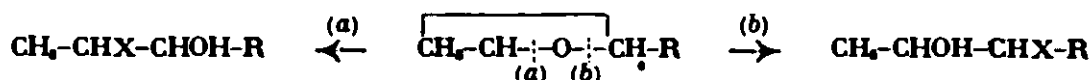
En *série acyclique* et pour les dérivés monosubstitués, c'est sur le carbone non substitué que, contrairement aux monosubstitués cycliques, a lieu la rupture suivie de la fixation de XH :



Cette constatation a été faite surtout pour ClH et pour BrH et pour les radicaux CH_3 (*) (22), C_2H_5 (23), C_3H_7 (24), C_4H_9 (25) et C_6H_{11} (26). On a pu observer en outre que lorsqu'il s'agit d'époxydes actifs (23), le pouvoir rotatoire de la bromhydrine obtenue avec BrH est de même sens que celui de l'époxyde primitif, sauf pour $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ (26) ce qui indique dans ce cas une modification spatiale sur laquelle j'ai déjà attiré l'attention (voir deux pages plus haut).

Ainsi, en *série acyclique* et pour les dérivés monosubstitués, la rupture de l'oxygène pontal se produit du côté du carbone non substitué et l'halogène se fixe sur ce carbone. Tout se passe comme si la liaison de l'oxygène avec ce carbone était plus labile.

Dans le cas des dérivés symétriquement disubstitués par des radicaux différents, l'addition de XH (ClH ou BrH) se fait dans les deux sens du moins dans les deux cas répondant à la formule ci-dessous et pour $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ (27) et C_6H_5 (28).



Dans le cas des époxydes dissymétriquement disubstitués, on ne connaît qu'un seul exemple, celui de l'oxyde d'isobutylène pour lequel l'addition de ClH s'effectue comme on pouvait s'y attendre, avec rupture du côté du carbone le plus substitué (29) (30).



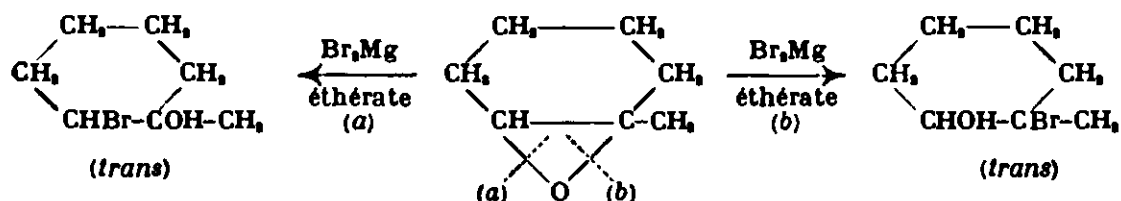
Quant aux époxydes trisubstitués (*) (30), dans le seul cas connu, celui de l'éthyl-3 époxy-4-pentane $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{O}-\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, la rupture par addition de ClH se fait du côté du CH_3 , avec formation de $\text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{C}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

En *série cyclanique*, la fixation de BrH, réalisée en faisant agir l'éthérate de Br_2Mg sur le méthyl-1 époxy-1.2 cyclohexane (**) (19) comporte une rupture de l'oxygène époxydique s'effectuant dans les deux sens (a) et (b), malgré que la fonction époxydique soit comme ci-dessus secondaire-tertiaire.

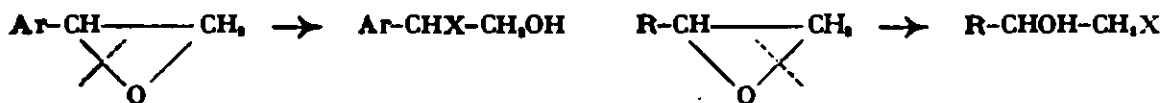
(*) Avec ClH, il y a formation d'un peu de $\text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{OH}$.

(*) Parmi les époxydes tétrasubstitués, on ne connaît qu'un cas celui concernant la fixation de ClH sur l'oxyde de tétraméthyléthylène avec formation de chlorhydrine (30).

(**) Les deux bromhydrines isomères ainsi formées sont toutes deux des *trans*.



Ainsi, il semble bien qu'on ne puisse pas établir de règle générale rigoureusement absolue, pour ce qui concerne l'addition de XH aux époxydes trisubstitués ou aux époxydes inégalement bisubstitués; c'est seulement pour les monosubstitués que l'on peut conclure que la rupture de l'oxygène époxydique a lieu du côté du radical substituant lorsque celui-ci est cyclique, alors que cette rupture se produit en sens inverse lorsque ce radical est acyclique.



2° Isomérisie spatiale. — La nature des isomérisies spatiales réalisées au cours des réactions de fixation des hydracides sur les époxydes a pu être précisée dans chacune des trois séries, où l'on constate que toutes ces réactions sont accompagnées d'une inversion de Walden.

En **série cyclanique**, la fixation de XH sur les époxydes conduit dans tous les cas à des halohydrines *trans*, que ce soit pour les époxydes non substitués (*) (19), ou pour les monosubstitués comme dans l'exemple relaté ci-dessus où nous avons vu que les deux isomères formés (a) et (b) sont exclusivement des dérivés *trans*, puisque par déshalogénéation potassique ils régénèrent l'époxyde dont on est parti et que, par déshalogénéation magnésienne, ils sont transformés l'un (a) en acétylecyclopentane, l'autre (b) en méthylecyclopentylformaldéhyde, c'est-à-dire l'un et l'autre avec raccourcissement de cycle. On peut conclure que pour les époxydes cyclaniques la rupture de l'oxygène époxydique, précédant l'addition de XH , est accompagnée d'une inversion de Walden conduisant aux halohydrines *trans*; dès lors on conçoit aisément qu'on ne puisse pas dans cette série obtenir par cette méthode les halohydrines cyclaniques *cis*, puisqu'il n'existe pas de *trans* époxycyclanes.

En **série cyclique**, la fixation des hydracides sur les époxydes symétriques du type hydrobenzoïque s'effectue de même avec inversion de Walden, notamment dans le cas de l'oxyde de stilbène qui, comme on le sait est un dérivé *cis* et qu'on a pu transformer par ClH , aussi bien que par BrH et IH , en les *trans* halohydrines correspondantes. La même addition de ces trois hydracides à l'époxyde *trans* conduit aux trois *cis* halohydrines (33).

Il en est de même également en **série acyclique** où les auteurs américains ont étudié non seulement l'action de ClH et de BrH sur deux époxydes en C_4 , les *cis* et *trans* époxy-2.3 butane, mais aussi l'action de BrH sur un époxyde en C_5 , le *trans* époxy-2.3 pentane. Dans le premier cas (série en C_4), on constate (**) (34) d'une part que le *méso* époxy-2.3 butane (*cis*) est transformé par ClH et par BrH en les *thréo* halohydrines correspondantes (*trans*); d'autre part, que le *d.l.*-époxy-2.3 butane (*trans*) additionne ClH et BrH avec formation d'*érythro* halohydrines (*cis*). Dans le second cas, on constate, comme on l'a rapporté ci-dessus, que le *trans* époxy-2.3 pentane est transformé par BrH exclusivement en *d.l.* *érythro* bromo-3 pentanol-2 (35).

En définitive, les faits ci-dessus permettent de conclure que dans les trois séries, acyclique, cyclique et cyclanique, la formation des diastéréoisomères par addition de XH aux époxydes comporte une inversion de Walden d'où formation des halohydrines *trans* à partir des époxydes *cis* appartenant à ces trois séries, et formation des halohydrines *cis* à partir des époxydes *trans*, dans les deux séries où les époxydes peuvent exister, c'est-à-dire en série acyclique et cyclique.

§ 4. — Formation des halohydrines par fixation des acides hypohalogénés sur les composés éthyléniques.

L'étude de la fixation des acides hypohalogénés XOH sur les liaisons éthyléniques pose les deux même problèmes que nous avons déjà envisagés pour les

(*) L'époxy-cyclohexane soumis à l'action des étherates de Br_2Mg et de I_2Mg fournit après décomposition par l'eau les deux *trans* halohydrines correspondantes (19).

(**) L'acide acétique transforme également le *trans* époxybutane en *érythro* monoacétate du butanediol-2.3.

autres modes de formation des halohydrines et qui sont, l'un et l'autre, d'une grande importance théorique. L'un est un problème d'isomérisie plane (isomérisie de position) et ne s'applique qu'aux carbures à liaison éthylénique dissymétriquement ou inégalement substitués; il concerne les positions planes respectivement prises par l'halogène et par l'hydroxyle en se fixant sur les deux atomes de carbone de la liaison éthylénique, ces positions étant principalement en rapport avec la nature ou le nombre des radicaux substituants. L'autre problème, qui comporte uniquement une question d'isomérisie spatiale, ne s'applique qu'aux carbures éthyléniques polysubstitués, à l'exclusion des tétrasubstitués dont les radicaux substituants sont identiques; cette isomérisie (diastéréoisomérisie) résulte de la disposition spatiale dans laquelle sont placés l'halogène et l'hydroxyle dans chacune des deux positions planes, que, comme nous venons de le voir, ceux-ci sont susceptibles d'occuper; une telle disposition spatiale semble être exclusivement en rapport avec la configuration stérique *cis* ou *trans* du composé éthylénique générateur.

J'examinerai successivement ces deux types d'isomérisie en commençant par l'isomérisie spatiale qui semble être la plus simple, en même temps qu'elle est la plus facile à exposer.

Toutefois, avant d'aborder la nature des isomérisies ainsi réalisées, je crois utile de rappeler les principales méthodes employées pour réaliser la fixation des acides hypohalogénés sur les composés éthyléniques. Pour l'acide hypochloreux et l'acide hypobromeux, on a généralement recours soit aux hypochlorites ou aux hypobromites alcalins en présence d'acides faibles ou dilués, soit à l'action du chlore et du brome en présence d'eau, soit encore aux composés organiques générateurs de XOH : amides chlorés ou bromés tels que la chlorurée (36), le bromoacétamide (37), ou même les esters hypochloreux (hypochlorite d'éthyle (38), de butyle tertiaire (39). Quant à l'acide hypoiodéux on utilise uniquement la réaction de Lippmann mise au point par Bougault (40) et consistant dans l'action de l'iode et de l'oxyde jaune de mercure en milieu éthéro aqueux.

1° Isomérisie spatiale dans la fixation des acides hypohalogénés sur les dérivés éthyléniques. — L'isomérisie spatiale que l'on observe dans le cas des halohydrines résultant de la fixation des acides hypohalogénés XOH sur les dérivés éthyléniques, constitue un exemple typique de diastéréoisomérisie. Elle ne concerne que les dérivés éthyléniques pour lesquels l'addition de XOH comporte la création de deux carbones asymétriques. Elle s'applique donc à tous les composés éthyléniques, sauf, d'une part, aux monosubstitués $R-CH=CH_2$ et, de l'autre, aux di- ou aux tétrasubstitués présentant des substitutions qui, comme dans les exemples suivants, sont identiques deux à deux et qui par conséquent ne comportent pas l'existence des deux carbones asymétriques qu'exige la diastéréoisomérisie.



Pour étudier cette isomérisie spatiale sans que celle-ci soit compliquée par des questions d'isomérisie plane, il est préférable de recourir aux cas où la fixation de XOH sur les dérivés éthyléniques ne comporte pas de problème d'isomérisie plane, c'est-à-dire pour les dérivés di- et tétrasubstitués dans lesquels les radicaux substituants sont identiques :



mais en exceptant les tétrasubstitués $(RR)C=C(RR)$ pour lesquels il n'y a pas de diastéréoisomérisie en ce qui concerne les halohydrines qui en dérivent.

Série acyclique. — Jusqu'ici le seul cas qui ait été parfaitement approfondi est celui du *cis* et du *trans* butène 2.3 étudié par Lucas et Gould (1941) (*loc. cit.*), qui par addition de ClOH et de BrOH sont respectivement transformés en les halohydrines *trans* et *cis*. Ainsi le *trans* butène donne avec ClOH (Lucas et Gould) exclusivement la chlorhydrine *érythro* et le *cis* butène, aussi bien avec ClOH (Lucas et Gould) qu'avec BrOH (Winstein et Lucas, 1939), fournit les thréohalohydrines correspondantes. On peut donc conclure que la structure spatiale des halohydrines obtenues par fixation de XOH sur les carbures éthyléniques symétriquement disubstitués dépend de la structure initiale de ces carbures, les *cis* conduisant aux halohydrines *thréo* (*trans*) et les *trans* aux halohydrines *érythro* (*cis*).

Série cyclanique. — Dans cette série, les cyclènes connus qui possèdent tous la configuration *cis* (41) fixent les acides hypohalogénés XOH avec formation des halohydrines *trans*, le plus souvent d'une manière exclusive, mais parfois aussi avec formation d'une petite quantité d'isomère *cis* celui-ci résultant d'une épimérisation avec passage du *trans* au *cis*, au cours de la réaction. Ainsi comme en série

acyclique, la fixation de XOH sur les cyclènes s'effectue avec transformation des dérivés qui ont la structure *cis* en halohydrines *trans*.

La démonstration des structures *trans* est fournie par diverses réactions de déshalogénéation qui toutes sont décisives et permettent de les différencier des structures *cis*. Parmi les plus probantes nous signalerons, comme nous l'avons déjà fait, d'une part, l'action de la potasse qui, à froid, transforme les halohydrines *trans* en époxydes alors que les *cis* restent inaltérées, d'autre part, les réactions de déshalogénéation magnésienne ou argentique, qui seront examinées dans la deuxième partie de cette conférence et qui transforment les *trans* en acidylcyclopentanes avec raccourcissement de cycle, alors que les *cis* sont transformées en cyclanones substituées sans changement de cycle. Le comportement différent des cyclènes substitués et non substitués vis-à-vis des acides XOH nous oblige à les examiner séparément.

a) *Cyclènes non substitués sur la double liaison*. — Le cyclopentène, le cyclohexène, le méthyl-4 cyclohexène-1.2 et le cycloheptène fixent $ClOH$ en donnant les chlorhydrines *trans*, parfois d'une manière exclusive dans le cas du cycloheptène (42), mais parfois aussi avec formation secondaire d'une certaine quantité de chlorhydrines *cis*, dans le cas du cyclopentène (43) et du cyclohexène (44); ces isomères *cis* résultent sans doute d'une épimérisation des *trans* chlorhydrines au cours de la réaction génératrice. Dans le cas du méthyl-1 cyclohexène-3.4, on a pu, par fixation de $ClOH$ sur un carbure actif (dextrogyre), obtenir les quatre diastéréoisomères prévus pour toute molécule renfermant trois carbones asymétriques (45). Il ne semble pas qu'on ait pu déterminer les proportions respectives de ces quatre chlorhydrines isomères si bien qu'il n'est pas possible de savoir s'il y a prédominance des *trans*. C'est seulement dans l'action de IOH sur le méthyl-1 cyclohexène-3.4 inactif qu'on a pu obtenir une iodhydride dont la structure *trans* est prouvée, soit par sa transformation en époxyde *cis* dont l'hydratation conduit au diol *trans* (46), soit par sa déshalogénéation argentique qui fournit, par transposition du type hydrobenzoïque et avec raccourcissement du cycle, le méthyl-3 cyclopentylformaldéhyde (47) (48).

b) *Cyclènes monosubstitués sur la double liaison*. — Avec les cyclènes α monosubstitués, dont nous verrons plus loin qu'en structure plane l'addition de XOH sur ces carbures se fait avec fixation de X en β et de OH en α , on constate qu'en ce qui concerne la structure spatiale et aussi bien en série cyclopentanique que cyclohexanique, il se forme exclusivement les halohydrines *trans*. Tandis que dans la série cyclopentanique, on n'a étudié que la fixation de $ClOH$ sur l' α -méthylcyclopentène, en série cyclohexanique, on a examiné de nombreux carbures soit pour la fixation de $ClOH$ ($R = CH_3$, nC_4H_9), soit surtout pour la fixation de IOH ($R = CH_3$, nC_4H_9 , $C_6H_5-CH_2$ et C_6H_5). Toutes ces halohydrines sont des *trans*, car leur déshalogénéation potassique conduit à des époxydes, c'est-à-dire à des dérivés *cis*, qui, pour la plupart, ont été transformés par hydratation en glycols *trans*.

Quant à leur déshalogénéation magnésienne ou argentique, elle n'apporte pas, dans la plupart des cas, de preuves en faveur de l'une ou l'autre des deux positions spatiales possibles. C'est uniquement dans le cas où $R = CH_3$ et seulement pour l'homologue paraméthylé du cyclohexène, que la déshalogénéation magnésienne de la chlorhydride (49) s'accomplit avec raccourcissement de cycle prouvant qu'on a affaire à un isomère *trans* (formation de méthyl-3 acétyl-1 cyclopentane). Dans la plupart des autres cas où l'on a eu recours à la déshalogénéation argentique des iodhydrines, le raccourcissement de cycle ne se produit pas ($R = C_6H_5$, $C_6H_5-CH_2$) ou seulement en quantité très faible ($R = CH_3$) et il se forme les cétones transposées par migration de R , d'où l'on pourrait conclure qu'il s'agit d'un isomère *cis*. Or, cette conclusion n'est pas fondée car cette formation tient sans doute à ce que la déshalogénéation conduit principalement à l'époxyde et que celui-ci s'isomériser par l'acide nitrique libéré dans la réaction, en une cétone transposée. Cette obtention principale d'époxyde est la preuve que les iodhydrines envisagées sont des *trans* (50).

Ajoutons enfin que dans certains cas ($R = nC_4H_9$), la déshalogénéation magnésienne ou argentique n'a pas été étudiée, mais uniquement la déshalogénéation potassique en époxyde (51).

Série cyclique. — En série cyclique, le problème de l'isomérie stérique ne se pose que pour le cas où il y a deux carbones asymétriques, c'est-à-dire pour la fixation de XOH sur les dérivés $Ar-CH = CH-R$, $Ar-CH = CH-Ar$ et $Ar-CH = CH-Ar'$, ainsi que pour les dérivés trisubstitués. Il ne semble pas que, pour l'un quelconque de ces cas, on se soit préoccupé jusqu'à présent de la structure spatiale des halohydrines ainsi obtenues. La seule question que l'on se soit posée et qui sera traitée plus loin, est celle de la position relative qu'occupent l'hydroxyle et l'halogène en structure plane.

(*) Il est probable que dans cette iodhydride l'iode est placé en 4; mais, qu'il soit placé en 3 ou en 4, il s'agit, dans les deux cas, d'une iodhydride *trans*.

Au surplus, il n'existe pas de moyen sûr pour distinguer dans cette série les diastéréoisomères *cis* des *trans*.

2° *Isomérisie de position dans la fixation des acides hypohalogéneux XOH sur les carbures éthyléniques.* — La question du mode de fixation plane des acides hypohalogéneux sur les carbures éthyléniques ne se pose que pour ceux de ces carbures dont la structure est dissymétrique : monosubstitués $R-CH=CH_2$, disubstitués $(RR)C=CH_2$, trisubstitués $(RR)C=CHR$, ou encore ceux dont la structure est symétrique mais dont les radicaux substituants sont différents : disubstitués $R-CH=CH-R'$ (*) et tétrasubstitués $(RR)C=C(R'R')$ $(RR)C=C(RR')$ ou plus généralement $(RR')C=C(R''R''')$.

Depuis longtemps déjà, cette question a préoccupé les chimistes. Dès 1888, A. Michaël, se fondant sur ses observations et celles de ses prédécesseurs, Bouteroff, Henry (52), avait formulé une règle suivant laquelle l'hydroxyle aurait tendance à se fixer sur le carbone le plus substitué. Quelques années plus tard, généralisant les données jusque là acquises, il formulait une règle qu'il appelait « principe de partage » des composés binaires (eau, hydracides, acides hypohalogéneux) et qui concernait l'affinité des atomes de carbone qui sont en jeu dans la réaction. Cette règle était formulée à peu près comme il suit : « Dans une molécule quelconque, toute substitution d'un radical à l'un des hydrogènes d'un atome de carbone produit une modification d'énergie non seulement sur ce carbone, mais aussi sur les carbones voisins; cette modification peut varier dans les deux sens (positif ou négatif) suivant que le radical ainsi introduit est lui-même positif ou négatif, par rapport à l'hydrogène qu'il remplace. C'est ainsi que d'une façon générale, l'introduction d'un radical négatif diminue l'affinité du carbone sur lequel il se fixe et augmente l'affinité du carbone voisin. Quant à l'introduction d'un radical positif, elle produit un effet inverse. »

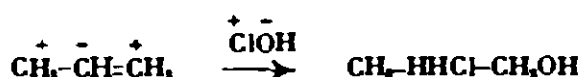
Cette idée fut reprise plus tard par Werner sous le nom de principe de l'affinité variable. D'après Werner, les diverses substitutions effectuées sur un atome de carbone par des radicaux fortement négatifs comme le phényle diminuent si considérablement l'affinité de cet atome qu'elle devient nulle dans des composés comme le triphénylméthyle.

Dans le problème examiné ici, celui de la fixation des acides hypohalogéneux sur les composés éthyléniques, on conçoit que dans un composé comme le styrolène, le caractère fortement négatif du radical phényle tende à accroître le caractère positif du carbone α et le caractère négatif du carbone β si bien qu'on peut admettre

que dans sa forme activée ce carbure doit être formulé $\bar{C}_6H_5-\overset{+}{CH}=\overset{-}{CH}_2$. Il en résulte que dans l'action des hydracides $\bar{XH}$ ou des acides hypohalogéneux $\bar{XOH}$, les produits d'addition doivent avoir les structures planes suivantes : dans le cas de XH , $C_6H_5-CHX-CH_3$ et non $C_6H_5-CH_2-CH_2X$; dans le cas de XOH , $C_6H_5-CHOH-CH_2X$ et non $C_6H_5-CHX-CH_2OH$. Comme nous le verrons plus loin l'expérience confirme ce mécanisme d'addition pour tous les composés éthyléniques monosubstitués cycliques, $Ar-CH=CH_2$. Il en résulte que dans l'addition des acides hypohalogéneux sur les composés $Ar-CH=CH_2$, l'hydroxyle se fixe toujours sur le carbone voisin du radical aromatique, tandis que l'halogène se place sur le carbone qui est le plus éloigné de ce radical. Cette règle qui, aussi bien pour $ClOH$ que pour $BrOH$ et IOH , se vérifie dans tous les cas, s'applique *a fortiori* aux composés disubstitués $(Ar)_2C=CH_2$, $Ar(R)C=CH_2$ et $(Ar)_2C=CH-R$. Elle ne présente cependant pas pour les autres séries un caractère absolument général. En série acyclique notamment, elle comporte un certain nombre d'exceptions pour quelques composés éthyléniques monosubstitués. On constate en effet que l'un d'eux, celui dans lequel le radical substitué est un méthyle, c'est-à-dire le moins positif (et par conséquent le plus négatif des radicaux aliphatiques). La fixation de $ClOH$ a lieu dans les deux sens, avec prépondérance cependant de la chlorhydrine normalement attendue, celle dans laquelle l'halogène se fixe sur le carbone β .



La fixation inverse dite « anormale » pourrait être formulée comme il suit :



(*) Lorsque l'un des deux radicaux R et R' est un éthylénique, un nouveau problème se pose qui a été étudié surtout en série aromatique, par M. Deux, à savoir sur laquelle des deux liaisons éthyléniques vient se fixer en premier XOH .

Elle est attribuée par certains auteurs, notamment par A. Michaël (53), au caractère oxydant de l'acide hypochloreux et rentrerait dans la catégorie des faits de fixation anormale de XH sur les dérivés éthyléniques en présence de peroxydes. On sait en effet depuis Kharasch (54) que sous l'influence des peroxydes ou de l'oxygène les composés éthyléniques fixent anormalement les hydracides et les acides hypohalogéneux, c'est-à-dire que les composés éthyléniques $R-CH=CH_2$,

ne fonctionnent plus comme $R-\dot{C}H=CH_2$, mais comme $R-\dot{C}H=\dot{C}H_2$, ce qui tient sans doute à une fixation temporaire d'oxygène sur le carbone β qui donnerait à celui-ci un caractère positif et au carbone α un caractère négatif.

Quoi qu'il en soit de ces diverses considérations, il est nécessaire d'exposer maintenant l'ensemble des faits connus en envisageant successivement ce qui concerne chacune des trois séries que j'examinerai dans l'ordre qui sera jugé le plus convenable. C'est seulement après cet exposé que nous pourrions envisager les conclusions que l'on peut en tirer.

1° *Série cyclique.* — En série cyclique, le sens suivant lequel s'effectue l'addition des acides hypohalogéneux sur la liaison éthylénique semble dépendre essentiellement de la nature et du nombre des radicaux substituants fixés sur les deux carbones de cette liaison. Toutefois, les composés éthyléniques triarylés et les tétra-substitués mono- ou polyarylés n'ont pas été étudiés jusqu'ici à ce point de vue. Nous n'examinerons donc que les dérivés monosubstitués $Ar-CH=CH_2$, qui sont d'ailleurs peu nombreux, puis les composés disubstitués symétriques et dissymétriques et enfin les composés trisubstitués comprenant un ou deux aryles.

Dérivés monosubstitués $Ar-CH=CH_2$. — Les dérivés éthyléniques de ce type sont peu connus et l'on n'a guère étudié la fixation des acides hypohalogéneux que sur trois d'entre eux dans lesquels Ar est un phényle (styrolène), un anisyle et un α -naphyle. Dans ces 3 cas on a fixé IOH avec formation des iodhydrines $Ar-CHOH-CH_2I$ qui, par NO_2Ag , conduisent aux aldéhydes $Ar-CH_2-CHO$ avec migration de l'aryle. Leur constitution n'a été établie que pour $Ar = C_6H_5$; dans ce cas on constate en effet que, par action de la triméthylamine, il y a formation d'une choline $C_6H_5-CHOH-CH_2N(CH_3)_3$, qui est différente de celle obtenue en traitant de la même façon l'iodhydrine isomère, $C_6H_5-CHI-CH_2OH$, dont la constitution a été établie synthétiquement en hydrogénant par Na et l'alcool absolu l'aminoester $C_6H_5-CH(CO_2C_6H_5)N(CH_3)_3$; puis, en préparant l'iodométhylate de la base tertiaire ainsi obtenue.

On a également réalisé la fixation de $ClOH$ sur le styrolène avec formation de la chlorhydrine $C_6H_5-CHOH-CH_2Cl$ dont la constitution est démontrée à la fois par son oxydation chromique en chloracétophénone et par sa synthèse consistant à faire agir $BrMgC_6H_5$ sur $CHO-CH_2Cl$. Il est donc bien établi que dans l'action des acides hypohalogéneux sur les aryléthylènes $Ar-CH=CH_2$, l'hydroxyle se fixe sur le carbone α au voisinage de l'aryle, et l'halogène sur le carbone β .

b) *Dérivés disubstitués dissymétriques : Aryl-1 alcoyl-1 éthylènes et diaryl-1.1 éthylènes.* — Contrairement à la fixation de IOH qui a été étudiée sur un grand nombre de composés éthyléniques $Ar(CH_3)_nCH=CH_2$, la fixation de $ClOH$ et de $BrOH$ n'a guère été appliquée que dans le cas du phényl-2 propène-1 qui fournit ainsi les halohydrines $C_6H_5(CH_3)C(OH)-CH_2X$; la structure de celles-ci a été démontrée à la fois par leur synthèse (action de $BrMgCH_3$ sur le chloro- ou la bromacétophénone) et par la déshalogénéation magnésienne notamment pour la chlorhydrine $C_6H_5(CH_3)COH-CH_2Cl$ qui fournit la phénylacétone, alors que la même déshalogénéation appliquée à la chlorhydrine isomère $C_6H_5(CH_3)CCl-CH_2OH$ devrait conduire à l'époxyde correspondant ou à un produit d'isomérisation, l'aldéhyde hydratropique.

Quant aux nombreuses iodhydrines (55) obtenues par fixation de IOH sur les aryl-2 propène-1 et sur les diaryl-1.1 éthylènes, elles répondent toutes aux formules générales $Ar(CH_3)_nCOH-CH_2I$ et $(Ar)_2COH-CH_2I$ dont la structure est démontrée par leur déshalogénéation mercurielle ou argentique; cette réaction fournit en effet les cétones $Ar-CH_3-CO-CH_3$ ou $Ar-CH_3-CO-Ar$ dont la formation est très probante puisque les iodhydrines isomères conduiraient, comme ci-dessus, aux aldéhydes du type hydratropique $Ar(CH_3)_nCH-CHO$ ou diphenylacétique $(Ar)_2CH-CHO$. Ainsi dans la fixation des acides hypohalogéneux et surtout de l'acide hypoiodéux sur les aryl-2 propène-1 et sur les diaryl-1.1 éthylènes, l'hydroxyle se fixe sur le carbone le plus substitué c'est-à-dire le plus positif et l'halogène sur le carbone non substitué dont le caractère négatif est très marqué.

c) *Dérivés symétriquement disubstitués : aryl-1 alcoyl-2 éthylènes.* — L'étude de la fixation des acides hypohalogéneux sur les dérivés symétriquement disubstitués n'a été jusqu'ici systématiquement entreprise qu'avec les arylalcoyl-2 éthylènes $Ar-CH=CH-R$ et presque exclusivement en ce qui concerne l'addition de l'acide hypoiodéux. Ce n'est que dans le cas du phénylpropylène et de quelques produits naturels tels que l'anéthol et l'isosaflorol que l'on a pu fixer les acides hypobromeux

et hypoiodeux en faisant agir sur ses composés le brome ou l'iode (56) en présence d'eau. Toutefois, la constitution des bromhydrines ainsi préparées n'a pas été sûrement établie alors qu'elle l'a été pour les iodhydrines.

On a également réussi par la chlorurée à fixer l'acide hypochloreux sur le phénylbutadiène et on a constaté que cette fixation se produit sur la liaison éthylique voisine du phényle avec formation d'une chlorhydrine, que la déshalogénéation magnésienne transforme en aldéhyde $C_6H_5-C(CHO)=CHCH_3$, mais sans qu'on ait pu préciser si le chlore s'est fixé en α ou en β par rapport au phényle.

Beaucoup plus fructueuse et probante a été l'étude des iodhydrines obtenues à partir des arylalcoyléthylènes symétriques; ces iodhydrines répondent à la formule $Ar-CHOH-CHI-R$ qui est démontrée par la transformation de la plupart d'entre elles, dans leur déshalogénéation argentique, en aldéhydes hydratropiques (57), alors que la même déshalogénéation appliquée aux iodhydrines isomères $Ar-CHI-CHOH-R$ conduit aux cétones $Ar-CH_2-CO-R$.

Ainsi, dans la fixation de IOH sur les arylalcoyléthylènes symétriques

$Ar-\overset{+}{CH}=\overset{-}{CH}-CH_3$, dont les deux atomes de carbone de la double liaison ont une polarité nettement orientée par les radicaux Ar négatif, et CH_3 positif, l'halogène se fixe toujours sur le carbone négatif voisin du radical R.

Il resterait encore à examiner dans ce groupe la fixation des acides hypohalogéneux sur les diaryléthylènes symétriques appartenant à la série cyclique, notamment sur le stilbène. Or, il a été jusqu'ici impossible de fixer sur ce dernier, aucun des acides hypohalogéneux (*). Peut-être parviendra-t-on à réaliser cette fixation sur ceux de ces composés dont les aryles sont de négativité très différente $Ar-CH=CH-Ar'$ et peut-être aurait-on ainsi un moyen pour comparer la négativité relative des radicaux aromatiques.

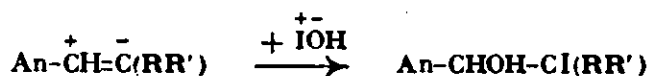
d) *Dérivés trisubstitués : Aryldialcoyléthylènes et diarylalcoyléthylènes.* Le comportement des acides hypohalogéneux vis-à-vis des carbures aromatiques trisubstitués peut être très différent suivant la nature et la position des radicaux substituants. Comme nous l'avons déjà indiqué, les triaryléthylènes n'ont pas été examinés à ce point de vue, mais il est certain que l'hydroxyle doit se fixer sur le carbone le plus substitué. Les autres dérivés trisubstitués, qui ont été étudiés, surtout au point de vue de la fixation de IOH, peuvent être partagés à cet égard en deux groupes :

Un premier groupe comprend les dérivés qui, d'une façon certaine, fixent l'halogène sur le carbone le moins substitué, ce sont les diaryl-1.1 alcoyl-2 éthyènes $(Ar)_2C=CH-R$ (58) et les diaryl-1.2 alcoyl-1 éthyènes $Ar(R)C=CH-Ar$ dont un seul représentant, l' α -méthylstilbène, a été soumis à l'action de IOH; l'iode de celui-ci se fixe sur le carbone secondaire et OH sur le carbone tertiaire comme le prouve la déshalogénéation argentique de l'iodhydrine formée en diphenylacétone, alors qu'avec l'iodhydrine isomère où l'iode est fixé sur le carbone tertiaire la même déshalogénéation conduit au diphenylméthylacétaldéhyde (59).

Un deuxième groupe comprend les arylalcoyléthylènes $Ar-CH=C(RR')$ vis-à-vis desquels l'acide hypoiodeux, seul étudié jusqu'ici, se comporte différemment suivant la nature du radical Ar, d'une part, et des radicaux RR' , de l'autre. En effet, on conçoit que si la capacité affinitaire de l'aryle l'emporte sur celle des radicaux ou encore en s'exprimant suivant les autres terminologies si l'influence positive (A. Michaël) ou le pouvoir résonateur exercés par le radical aryle fortement négatif sur l'atome de carbone monosubstitué, l'emporte sur l'influence exercée sur l'autre atome de carbone par les deux radicaux R et R' plus ou moins fortement positifs, il est évident que, dans ces conditions, la polarité des arylalcoyléthylènes devra se formuler comme ci-dessous. Il en résulte que dans l'addition de IOH, la fixation de l'iode aura lieu sur le carbone bisubstitué :

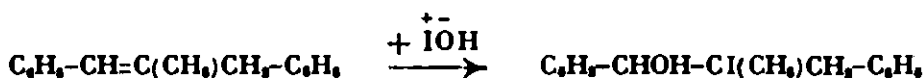


c'est ce qui se passe lorsque Ar est un anisyle, alors que R et R' sont des radicaux quelconques.

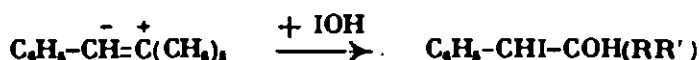


C'est ce que l'on observe également lorsque Ar est un phényle mais à condition que R et R' soient des radicaux autres que des méthyles ou même lorsque l'un de ces radicaux est un méthyle et que l'autre est un benzyle.

(*) Les halohydrines ont toutefois été obtenues, soit en fixant XH sur les deux époxystilbène, soit, pour les chlorhydrines, en faisant agir ClH sur les sulfités d'hydrobenzène.



Si, au contraire, le radical Ar étant un phényle les deux radicaux R et R' sont des méthyles, la capacité affinitaire, c'est-à-dire le caractère négatif des radicaux R et R' associés, l'emporte sur la capacité affinitaire du phényle et l'addition de IOH s'effectue en sens inverse :

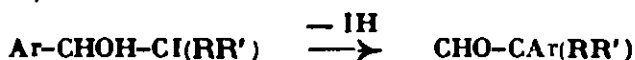


On conçoit enfin que si la polarité respective des radicaux substituants n'est pas nettement différente, il puisse exister simultanément les deux formes.

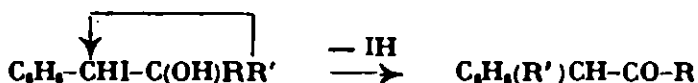
C'est ce qui se passe dans le cas du méta-anisylidiméthylglycol où les influences respectives du *m*-anisyle d'une part et des radicaux méthyle, de l'autre, paraissent s'équilibrer, si bien que les deux formes sont présentes simultanément :



Quant à la preuve de la position de l'iode et de l'hydroxyle dans ces iodhydrines (60), elle est fournie par leur déshalogénéation argentique qui conduit, dans le premier cas, à des aldéhydes trisubstitués (transposition semihydrobenzofinique avec migration de Ar) :



et, dans l'autre cas, à des arylacétones monosubstituées (transposition semi-pinacolique avec migration de R ou de R') :



Ainsi, avec les arylalcoyléthylènes $\text{Ar}-\text{CH}=\text{C}(\text{RR}')$, la fixation de IOH peut avoir lieu dans les deux sens, l'iode se fixant loin du radical Ar lorsque la capacité affinitaire de ce dernier l'emporte sur celle des deux radicaux R et R', alors que dans le cas contraire la fixation a lieu en sens inverse. Cette fixation semble donc dépendre essentiellement de la nature des radicaux substituants.

Michaël considère comme normale toute réaction d'addition de XOH aux composés éthyléniques dans laquelle le produit obtenu se forme par fixation de l'hydroxyle sur le carbone le plus positif de la liaison non saturée. Toutefois, c'est ce caractère normal, positif ou négatif, qu'il convient d'établir d'une manière aussi peu arbitraire que possible. Cette polarité sera considérée comme normale lorsqu'elle sera influencée régulièrement par le caractère relativement plus ou moins négatif des radicaux substituants. Ce caractère est nettement tranché pour des radicaux très différents comme l'aryle fortement négatif et l'isopropyle fortement positif.



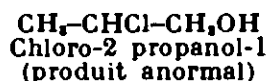
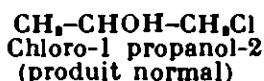
Mais pour les radicaux qui se rangent entre les deux extrêmes ci-dessus, et que nous examinerons plus loin, notamment pour l'éthyle et même pour le méthyle, le caractère relativement négatif ou positif peut être moins marqué. Dans le cas du méthyle notamment, on conçoit que la forme polaire normale soit accompagnée de la forme polaire anormale comme nous avons vu ci-dessus qu'elle l'est pour le *m*-anisylidiméthyléthylène.



Il en résulterait que le produit d'addition de l'acide hypochloreux ClOH pourrait être mixte et constitué par un mélange des deux α -chloropropanols, l'un le chloro-1

(*) Il est possible que pour l'addition de XOH aux carbures éthyléniques, il puisse y avoir influence perturbatrice exercée par l'oxygène et les peroxydes (effet oxygène et peroxyde de Kharasch, 1933); ceux-ci se combinant au CH_2 négatif changeraient la polarité du carbone qui deviendrait positif $\text{RCH}=\text{CH}_2-\text{O}-$ forme anormale d'où formation de $\text{R}-\text{CHX}-\text{CH}_2\text{OH}$.

propanol-2 pouvant être considéré suivant l'expression de Michaël, comme le produit normal, l'autre, le chloro-2 propanol-1, le produit anormal (*).



On conçoit d'autre part, qu'avec $\text{Br}\overset{+}{\text{C}}\text{H}\overset{-}{\text{O}}\text{H}$ dont la polarité est plus marquée, la vitesse de réaction puisse intervenir et que cette vitesse soit plus grande pour la forme normale d'où formation exclusive du produit normal, le bromo-1 propanol-2.

Ainsi le facteur qui semble intervenir fondamentalement pour déterminer l'ordre suivant lequel se fixent en structure plane les deux constituants $\overset{+}{\text{X}}$ et $\overset{-}{\text{O}}\text{H}$ des acides hypohalogéneux lorsque ceux-ci s'additionnent aux dérivés éthyléniques, c'est avant tout la polarité relative des deux atomes de carbone de la liaison éthylénique, polarité qui est elle-même influencée par la nature et le nombre des radicaux substituants suivant que ceux-ci présentent un caractère fortement positif ou négatif.

Peut-être d'autres facteurs sont-ils pour une certaine part susceptibles d'intervenir soit par exemple la vitesse de réaction qui permettrait à l'un des acides hypohalogéneux de se fixer plus rapidement que les autres sur l'une des deux formes du dérivé éthylénique dans le cas où celles-ci existent simultanément, soit encore comme le pense Michaël, le degré de dégradation de l'énergie dans le passage du dérivé éthylénique aux halohydrines correspondantes, ce phénomène énergétique étant peut-être lui-même en relation avec la nature des radicaux fixés sur la double liaison.

1^o *Série acyclique.* — Dans tous les cas où l'addition des acides hypohalogéneux aux composés possédant une double liaison peut conduire à deux isomères de position, on constate que le sens dans lequel s'effectue la fixation de l'hydroxyle et de l'halogène dépend en principe du nombre et de la nature des radicaux substituants.

Pour les *dérivés monosubstitués* R--CH=CH_2 , qui, quoique les plus étudiés, du moins en ce qui concerne l'addition de ClOH , sont cependant relativement peu nombreux ($\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , iC_3H_7 , et nC_4H_9), on constate que c'est seulement pour $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, dont la polarité est présumée négative que l'addition a lieu avec formation exclusive de $\text{R--CHOH--CH}_2\text{Cl}$. D'autre part, comme je l'ai déjà signalé, c'est seulement pour $\text{R} = \text{iC}_3\text{H}_7$, dont le caractère est fortement positif (**), que la même addition conduit exclusivement à $\text{R--CHCl--CH}_2\text{OH}$.

Dans les deux autres cas, c'est-à-dire pour $\text{R} = \text{CH}_3$ et C_4H_9 , on constate qu'il y a fixation de Cl et de OH dans les deux sens de sorte que l'on obtient les deux chlorhydrines théoriquement possibles, mais avec prépondérance de $\text{R--CHOH--CH}_2\text{Cl}$ dans le cas où $\text{R} = \text{CH}_3$, c'est-à-dire pour un radical qui est relativement le plus négatif des radicaux aliphatiques. Quant aux cas où $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, c'est-à-dire pour l'un des plus positifs parmi les mêmes radicaux, on obtient les deux chlorhydrines dans des proportions qui n'ont pas été fixées.

Toutefois, il convient de faire remarquer, que sur le même carbure $\text{C}_2\text{H}_5\text{--CH=CH}_2$, l'addition de $\text{Br}\overset{+}{\text{C}}\text{H}\overset{-}{\text{O}}\text{H}$ dont la polarité est plus marquée que celle de ClOH , se fait exclusivement avec fixation de l'halogène sur le carbone α avec formation de la bromhydrine normalement attendue. Il semble donc que lorsque la différence de polarité des deux atomes de C de la liaison éthylénique est peu marquée, il puisse y avoir pour ClOH fixation dans les deux sens et pour BrOH dans un seul sens.

Ainsi ce n'est pas seulement le degré de polarité des carbones de la liaison éthylénique qui intervient, mais aussi le degré de polarité du composé binaire qui vient se fixer sur cette liaison et peut-être aussi la vitesse de sa fixation.

Dérivés disubstitués symétriques et dissymétriques. — Ici également on ne connaît

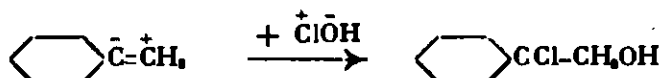
(*) Nous avons déjà fait remarquer que pour A. Michael, c'est le chloro-2 propanol-1 qui serait le produit normal et son isomère le produit anormal, ce qui ne semble pas être d'accord avec les règles de polarité formulées par cet auteur. Il est étonnant que A. MICHAEL, *J. Organ. Chem.*, 1939, 4, 522, le chimiste le plus averti dans ce domaine, considère comme anormale la formation de la chlorhydrine $\text{CH}_3\text{--CHOH--CH}_2\text{Cl}$ étant donné le caractère négatif faible mais net du méthyle.

(**) Le radical benzyle doit être au moins aussi fortement positif que iC_3H_7 , malheureusement la structure du produit d'addition de XOH sur l'allylbenzène ou sur l'estragol (FOURNEAU et PUYAL, *Bull. Soc. chim.*, 1922, 31, 427), n'est pas rigoureusement démontrée (PORCHER, *Bull. soc. Chim.*, 1922, 31, 336).

qu'un trop petit nombre d'exemples aussi bien dans les disubstitués symétriques que non symétriques. Dans le cas de l'isobutylène, il y a formation prépondérante de $(\text{CH}_3)_2\text{COH}-\text{CH}_2\text{Cl}$. Or, les deux méthyles additionnent leur faible influence négative si bien que le carbone sur lequel ils sont fixés doit prendre une polarité positive manifeste qu'on peut formuler $(\text{CH}_3)_2\text{C}^+ = \bar{\text{C}}\text{H}_2$; il en résulte que l'addition

de ClOH doit conduire normalement à la chlorhydrine $(\text{CH}_3)_2\text{COH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ (*). A la vérité la formation de cette chlorhydrine n'est pas absolument exclusive, il se forme également l'isomère à chlore tertiaire, mais en quantité relativement faible.

Toutefois, il y aurait exception dans un cas tout particulier, celui du méthylène cyclohexane qui par action de la chlorurée fixe ClOH en donnant exclusivement la chlorhydrine à chlore tertiaire (61).



Disubstitués symétriques. — Deux carbures de ce type, l'hexène-2 et l'octène-2 ont été étudiés au point de vue de la fixation de ClOH par la chlorurée. Il se forme, dans chaque cas, un unique produit qui, pour l'hexène-2 est le chloro-2 hexanol-3 et pour l'octène le chloro-2 octanol-3 (62).



On serait donc amené à conclure que C_4H_9 et C_6H_{13} sont plus électronégatifs que CH_3 , ce qui n'est pas exclu, bien qu'on ne sache rien de certain sur les polarités alternées, c'est-à-dire des atomes de carbone successifs d'une chaîne linéaire. En principe, il devrait être possible par de telles réactions d'addition de XOH de comparer les radicaux au point de vue de leur électronégativité relative; toutefois, les faits connus jusqu'ici sont trop peu nombreux et exceptionnels, pour permettre de tirer des conclusions sûres.

Dérivés trisubstitués. — Dans le seul exemple connu, celui qui concerne la fixation de ClOH et de BrOH sur le triméthyléthylène, il ne se forme qu'une seule halohydrine.



Ici encore les deux méthyles additionnent leur faible influence négative et cet effet additif l'emporte sur celui d'un seul méthyle (*).

3° Série cyclanique. — Les seuls cas connus qui, en série cyclanique, intéressent l'ordre d'addition plane des acides hypohalogéneux, sont ceux dans lesquels cette addition s'effectue tantôt avec des cyclènes substitués dissymétriquement sur le cycle, mais non sur la liaison éthylénique (a); tantôt avec des cyclènes monosubstitués sur cette double liaison (b). Quant aux cyclènes bisubstitués sur la double liaison mais par des radicaux différents, on n'a étudié jusqu'ici que l'isomérisation des époxydes correspondants, mais non pas la fixation de XOH .

a) **Cyclènes substitués sur le cycle et non sur la liaison éthylénique.** — On ne connaît que deux cas qui aient été étudiés au point de vue de la fixation de XOH , celui du méthyl-1 cyclopentène-2 sur lequel la fixation de ClOH par action de la chlorurée conduit à un seul isomère, le *trans* méthyl-1 chloro-3 cyclopentanol-2 (63) que l'acide chromique oxyde en méthyl-1 chloro-3 cyclopentanone-2 dont la structure est bien établie et celui du méthyl-1 cyclohexène-3 dont l'étude a été plus approfondie puisque l'on a pu, par action de la chlorurée sur l'isomère actif, fixer ClOH sur la double liaison et que l'halogène s'est placé sur le carbone-3 avec obtention des quatre diastéréoisomères prévus par la théorie (65); en effet, ces halohydrines s'oxydent en *cis* et en *trans* méthyl-1 chloro-3 cyclohexanone-4 et non en méthyl-1 chloro-4 cyclohexanone-3.

Ainsi, pour ces deux carbures, la fixation de l'halogène se produit exclusivement sur le carbone β de la double liaison, c'est-à-dire sur celui qui est le plus éloigné du radical méthyle substitué sur le cycle. Il est possible que l'influence orientatrice

(*) Michael considère également cette chlorhydrine comme résultant d'une fixation anormale de ClOH sur l'isobutylène alors que cette fixation est tout à fait celle normalement attendue.

(*) Le méthyl-1 cyclohexène-2 n'a pas été étudié au point de vue de la fixation de XOH ; mais il est probable qu'il se comportera comme son homologue à cycle inférieur, le méthyl-1 cyclopentène-2. Quant au méthyl-1 cyclopentène-3 la symétrie de la substitution fait que le problème de l'addition de XOH ne se pose pas pour ce carbure. On a pu fixer IOH sur le méthyl-1 cyclohexène-3 mais sans préciser la position de l'halogène (64).

exercée ainsi à distance par le radical substituant ne se retrouve que pour les radicaux fortement négatifs comme les radicaux aromatiques et qu'elle s'exerce, au contraire, dans les deux sens pour les radicaux fortement positifs comme l'éthyle et le benzyle qui n'ont pas encore été étudiés.

b) *Cyclènes monosubstitués sur la liaison éthylénique.* — On ne connaît jusqu'ici que sept cas de cyclènes monosubstitués en α pour lesquels la fixation des acides hypohalogénés a été étudiée : l'un dans la série cyclopentanique, le méthyl-1 cyclopentène-1; les six autres dans la série cyclohexanique, les radicaux substitués étant d'une part, le méthyle pour le cyclohexène et son homologue substitué en para, d'autre part, l'éthyle le *n*-propyle, le benzyle et le pbényle pour le cyclohexène.

C'est seulement pour deux d'entre eux qu'a pu être établie avec certitude la position de l'halogène dans les halohydrines ainsi obtenues, savoir : le méthyl-1 cyclohexène-1 et le diméthyl-1.4 cyclohexène-1 qui, avec la chlorurée, fournissent respectivement le méthyl-1 chloro-2 cyclohexanol-1 et le diméthyl-1.4 chloro-2 cyclohexanol-1 dont la structure est établie par leur déshalogénéation magnésienne, celle-ci conduisant par transposition semipinacologique, respectivement à l'acétylecyclopentane et au méthyl-3 acétylecyclopentane; enfin, l'éthylcyclohexène qui est transformé par l'iode et l'oxyde jaune de mercure en éthyl-1 iodo-2 cyclohexanol-1 dans lequel la position de l'iode est démontrée par la formation de propionylecyclopentane (et non d'éthylcyclopentylformaldéhyde) lorsqu'on effectue la déshalogénéation argentique de cette iodhydrique. Ces trois exemples parfaitement établis sont largement suffisants pour prouver que, dans la fixation des acides hypohalogénés sur les cyclènes monosubstitués sur la liaison éthylénique, l'hydroxyle vient se fixer sur le carbone tertiaire et l'halogène sur le carbone secondaire, c'est-à-dire sur le carbone le plus éloigné du radical substituant.

DEUXIÈME PARTIE

CARACTÈRES DIFFÉRENTIELS DES HALOHYDRINES D'APRÈS LES RÉACTIONS DE DÉSHALOGÉNATION MAGNÉSIENNE OU ARGENTIQUE.

Les halohydrines jusqu'ici connues présentent, dans leurs isomères stériques ainsi que dans leurs isomères de position, d'assez nombreux caractères différentiels. Mais tandis que certaines isoméries sont d'une assez grande simplicité et offrent la plus parfaite sécurité, puisque pour les constater on ne fait intervenir que des réactions classiques ne comportant pas de complications structurales, comme c'est le cas pour l'oxydation des halohydrines qui possèdent une fonction alcool primaire ou secondaire et qui sont transformées en acides ou en cétones halogénées facilement identifiables, il en est d'autres qui sont au contraire d'une certaine complexité car les réactions qui permettent de les constater sont tantôt normales, c'est-à-dire sans modification de la structure du squelette carboné, tantôt accompagnées de transpositions moléculaires ou d'inversions spatiales qui modifient plus ou moins profondément cette structure. On conçoit aisément que de telles réactions tantôt normales, tantôt anormales, pourraient conduire à des conclusions erronées si l'on n'avait pu préciser les conditions parfaitement régulières et constantes dans lesquelles se produisent ces transpositions et ces inversions, et si l'on n'était parvenu, comme nous le sommes aujourd'hui, à les interpréter logiquement et même à les codifier si exactement qu'on peut les utiliser pour l'établissement de la structure des halohydrines.

Parmi les réactions des halohydrines qui sont ainsi plus ou moins compliquées de transpositions moléculaires et d'inversions spatiales, les plus importantes concernent surtout les réactions de déshalogénéation magnésienne et argentique. Les premières (magnésiennes) sont applicables généralement aux chlorhydriques et aux bromhydriques, les autres (argentiques surtout aux iodhydriques. Pour réaliser la déshalogénéation magnésienne, il suffit de chauffer au bain-marie en évaporant le solvant, les solutions éthérées de magnésiates d'halohydrines que l'on obtient soit en introduisant celles-ci dans un organomagnésien quelconque X.MgR , ce qui provoque le départ de RH et la fixation de MgX sur la fonction alcool des halohydrines, soit également en faisant agir un organomagnésien sur une cétone halogénée ou encore un étherate de Cl.Mg ou de Br.Mg sur son époxyde. Quant à la déshalogénéation argentique (Bougault), on la réalise simplement en agitant une solution éthérée de l'iodhydrique (1 mol) avec une solution aqueuse concentrée de nitrate d'argent (2 mol); il y a formation d'un précipité d'iodonitrate d'argent et le produit de déshalogénéation reste dans la solution éthérée d'où on le sépare.

Ce sont précisément ces réactions que nous nous proposons d'examiner dans la deuxième partie de cette conférence où nous exposerons séparément d'abord les réactions de déshalogénéation qui se comportent différemment avec les isomères

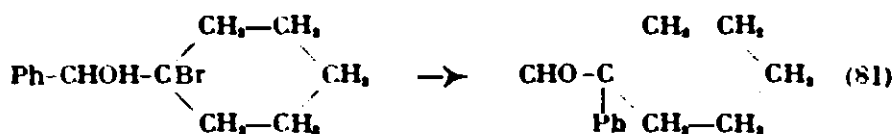
génération magnésienne ou argentique, des halohydrines bisecondaires, comme celle des précédentes halohydrines, diffère suivant que l'hydroxyle est placé ou non au voisinage d'un radical aryle ou, comme j'ai pu le montrer depuis 1935, au voisinage de tout radical possédant les mêmes propriétés attractives d'électrons, comme le vinyle. Pour les *halohydrines cycliques* Ar-CHOH-CHX-R et Ar-CHOH-CHX-Ar , on constate que leur déshalogénéation argentique conduit (76) aux aldéhydes CHO-CH(Ar)R et CHO-CH(ArAr') par migration d'un aryle (transposition hydrobenzolnique). Toutefois, cette réaction n'est pas toujours exclusive, elle est parfois accompagnée d'une réaction secondaire qui peut devenir prépondérante et qui conduit aux cétones non transposées Ar-CO-CHX-R et Ar-CO-CHX-Ar' .

Les *halohydrines acycliques* R-CHOH-CHX-R' et R-CHX-CHOH-R' , ainsi que les halohydrines cycliques Ar-CHX-CHOH-R , dont l'hydroxyle est éloigné du radical aryle, sont les unes et les autres peu connues. On sait toutefois que la déshalogénéation magnésienne des deux bromhydrines du pentanediol-2,3 $\text{CH}_3\text{-CHOH-CHBr-C}_2\text{H}_5$ et $\text{CH}_3\text{-CHBr-CHOH-C}_2\text{H}_5$, (*) transforme celles-ci respectivement en les deux cétones $\text{CH}_3\text{-CO-C}_2\text{H}_5$ et $\text{C}_2\text{H}_5\text{-CO-C}_2\text{H}_5$ (77).

Quant aux *halohydrines cycliques*, notamment dans la série du cyclohexane qui a été la mieux étudiée, elles se comportent à la fois dans leur déshalogénéation magnésienne et argentique, suivant un mécanisme différent pour les isomères *cis* et *trans*. Dans le cas des isomères *trans*, il y a formation d'aldéhydes cyclopentylformiques avec migration d'un CH_2 du cycle et raccourcissement de celui-ci: il s'agit d'une transposition hydrobenzolnique sans la présence d'un aryle. Dans le cas des isomères *cis*, il y a formation de cétones non transposées par un mécanisme vinylique analogue à celui signalé ci-dessus pour les halohydrines acycliques. Ici intervient donc une question d'isomérisation spatiale qui est analogue à celle que j'ai déjà mentionnée plus haut pour les halohydrines acycliques, et qui sera examinée plus loin. Toutefois, il convient de remarquer que la transposition hydrobenzolnique observée ici se produit, comme je l'ai souligné, sans que la présence d'un radical aryle soit nécessaire. Il en résulte que la chaîne cyclique, lorsqu'elle se trouve dans une position spatiale favorable, peut, comme le font les radicaux non saturés, remplacer le radical aryle et jouer le même rôle que celui-ci en influençant la déshalogénéation dans le sens hydrobenzolnique, c'est-à-dire par élimination de l'halogène avec H de l'hydroxyle et non dans le sens vinylique qui, comme on le sait, comporte l'élimination de l'halogène avec l'autre H de la fonction alcool.

4° *Halohydrines trisubstituées* (secondaires tertiaires). — Ici encore la présence d'un aryle au voisinage de la fonction alcool intervient, comme on le verra ci-après, pour orienter les réactions de déshalogénéation argentique ou magnésienne vers la formation d'aldéhydes trisubstitués résultant d'une transposition semihydrobenzolnique avec migration de l'aryle. Les autres halohydrines, celles dans lesquelles il n'y a pas de radical aryle près de la fonction alcool, sont peu connues et mal étudiées au point de vue de leur déshalogénéation. C'est ainsi qu'en *série cyclique*, les halohydrines R-CHOH-CX(ArR) et R-CHOH-CX(ArAr') n'ont pas encore été décrites et, en *série acyclique*, les deux seules halohydrines trisubstituées connues sont celles dérivant du méthyl-2 butanediol-2,3 c'est-à-dire $\text{CH}_3\text{CHOH-CCl(CH}_3)_2$ et $\text{CH}_3\text{-CHCl-C(OH)(CH}_3)_2$; cette dernière seule a été déshalogénée par chauffage à 140° ou par hydrolyse à 150° qui la transforme en méthyl-2 butanone-3 (78), probablement par formation intermédiaire de méthyl-2 époxy-2,3 butane, si bien que très probablement l'hydrolyse de son isomère conduira au même résultat.

Quant aux trois cas des *halohydrines cycliques* présentant leur fonction alcool au voisinage de l'aryle, la déshalogénéation conduit à des aldéhydes transposés (transposition semihydrobenzolnique, avec migration de l'aryle).



Si, dans ce dernier cas, on remplace le phényle par un méthyle, il n'y a pas de migration du radical fixé sur la fonction alcool, mais simple déplacement de l'hydrogène de l'hydroxyle. Ceci montre une fois de plus l'influence différente qu'exerce la présence d'un aryle ou d'un alcoyle près de la fonction alcool.

(*) Un autre exemple est connu, celui du chloro-3 butanol-2 qui est déshalogéné par chauffage à 180° en méthyléthylcétone.

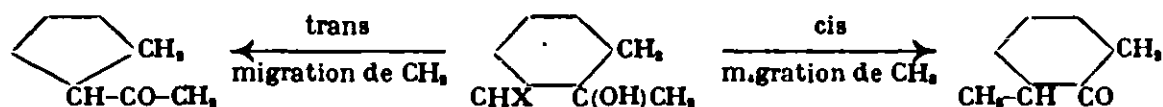


Signalons, en outre, que dans un autre cas, celui des iodhydrines cycliques dont la fonction alcool est tertiaire, il se produit également une migration de l'aryle mais avec formation de cétone (transposition semipinacolique).

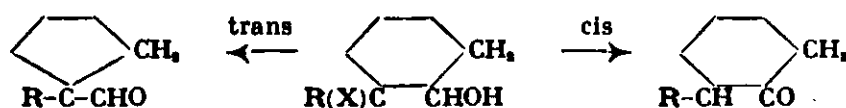


Enfin, en *série cyclanique*, les halohydrines secondaires tertiaires qui rentrent dans la catégorie des halohydrines trisubstituées se comportent différemment dans leur déshalogénéation suivant que l'halogène est fixé sur le carbone secondaire ou sur le tertiaire.

Dans le premier cas, celui où l'halogène est secondaire, les deux groupes fixés sur la fonction alcool tertiaire, CH_2 et CH_2 , sont tous les deux susceptibles d'émigrer, l'un CH_2 en donnant la méthylcyclohexanone dans laquelle le carbonyle est intracyclique, l'autre CH_2 avec obtention d'une cétone dont le cycle est en C_6 et dont le carbonyle est extracyclique. Toutefois, cette migration exclusive du CH_2 et du CH_2 dépend, comme nous allons voir plus loin, de leur position spatiale puisque seule l'halohydrine *cis* donne la première cétone et l'halohydrine *trans* la seconde.



Dans le second cas, celui où l'halogène est tertiaire, ce sont également les deux substituants de la fonction alcool H et CH_2 qui peuvent émigrer. On constate en effet la formation, soit d'aldéhyde avec raccourcissement de cycle par migration du CH_2 , soit de cétone non transposée par migration de H. Toutefois, ici également, ces deux modes réactionnels distincts ne se produisent que pour des positions spatiales déterminées, *trans* pour le premier et *cis* pour le second.



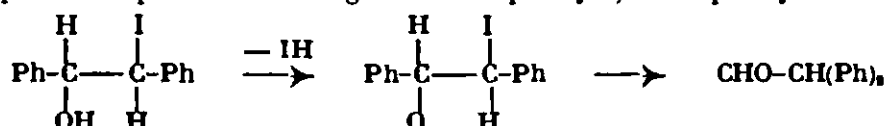
Ainsi dans ces diverses modalités réactionnelles des halohydrines *cis* et *trans*, c'est l'influence de l'isométrie spatiale qui devient prépondérante. Aussi est-ce à cette influence si remarquable que sont consacrées les dernières lignes de cette conférence.

§ 2. — Déshalogénéation magnésienne ou argentique des halohydrines isomères stériques (*série cyclanique*).

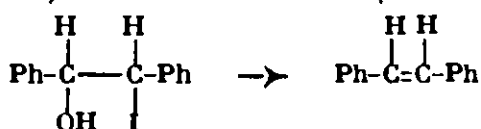
C'est seulement en *série cyclanique* que les réactions de déshalogénéation magnésienne ou argentique appliquées systématiquement ont conduit à de curieuses constatations concernant les différences réactionnelles entre dérivés *cis* et *trans*. Cette étude n'a pas encore été entreprise régulièrement sur les rares halohydrines acycliques et cycliques présentant l'isomère *cis* et *trans*.

Dans les deux seuls cas où cette comparaison a été tentée, en *série cyclique*, le comportement des deux diastéréoisomères s'est montré, dans un cas, essentiellement différent et, dans l'autre, parfaitement identique.

Le premier cas est celui des iodhydrines des deux diphenylglycols symétriques. L'iodhydrine de l'isohydrobenzoïne, dérivé *trans*, soumise à la déshalogénéation argentique, perd normalement IH et se transforme, par une transposition hydrobenzoïnique classique et avec migration du phényle, en diphenylacétaldéhyde.



Au contraire, l'iodhydrine de l'hydrobenzoïne, dérivé *cis*, élimine dans les mêmes conditions IOH , et non IH , et conduit au stilbène (REULOS, *C. R., Ac. Sc.*, p. 194).



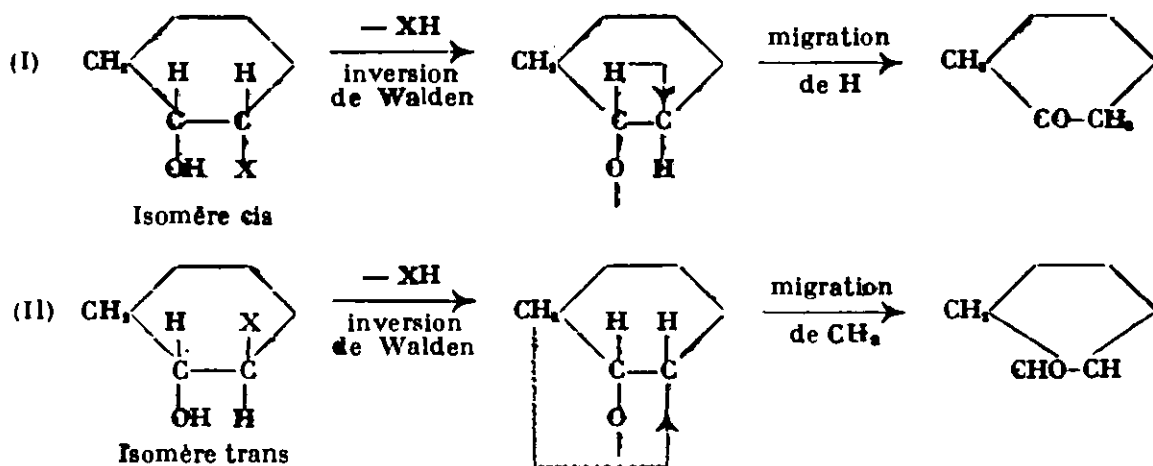
Le second cas est celui des deux chlorhydrines diastéréoisomères du diphenyl-1.2 propanediol-1.2 $C_6H_5(CH_2)COH-CHOH-C_6H_5$ qu'on obtient par des réactions magnésiennes mais en intervertissant l'ordre d'introduction des deux radicaux de la fonction alcool tertiaire. La déshalogénéation magnésienne de ces deux chlorhydrines conduit à la diphenylacétone :



Toutefois, ces exemples ne sont pas suffisamment probants car ici, comme en série cyclanique, la présence d'un phényle fait intervenir l'aptitude migratrice de ce radical. Cette étude devrait être reprise avec des halohydrines à radicaux acycliques telles que $R(R')COH-CHCl-C_6H_5$, et $R'(R)COH-CHCl-C_6H_5$, dont les radicaux R et R' présenteraient des aptitudes migratrices analogues.

En série cyclanique la déshalogénéation qu'elle soit argentique ou magnésienne, comporte toujours une inversion de Walden qui change les positions spatiales respectivement occupées par les atomes d'hydrogène ou par les radicaux fixés sur les deux carbones de la fonction halohydrine. Les conséquences sont différentes suivant que les halohydrines sont substituées ou non.

1° *Halohydrines secondaires*. — Dans le cas des halohydrines de cyclanediols les isomères *cis* donnent lieu à une migration d'hydrogène avec formation de cyclohexanones sans transposition, tandis qu'avec les isomères *trans*, il y a migration du CH_3 voisin du carbone porteur de l'hydroxyle et obtention d'un aldéhyde avec raccourcissement de cycle.

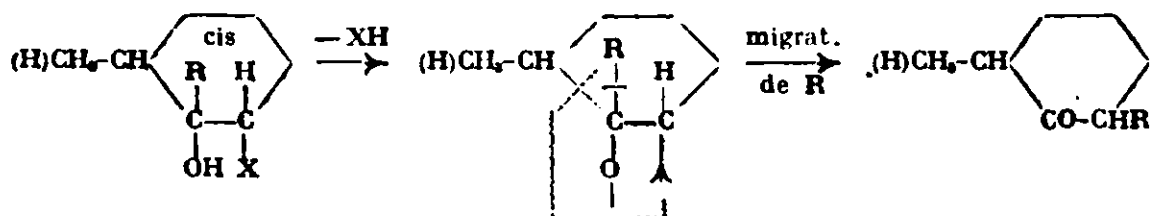


Pour les dérivés *trans* cette réaction transpositrice (II) a été observée quel que soit X (I, Br ou Cl), c'est-à-dire soit avec les iodhydrines (déshalogénéation argentique), soit avec les bromhydrines ou les chlorhydrines (déshalogénéation magnésienne). Pour les dérivés *cis* la réaction transpositrice (*) ne s'observe qu'avec les chlorhydrines et les bromhydrines qui sont les seuls halohydrines obtenues jusqu'à présent par action des magnésiens sur les cyclanones α halogénées. Il est curieux de remarquer que notamment dans le cas de l'isomère *cis*, la migration de H doit se faire en *trans*, c'est-à-dire par la voie la plus longue. De même, pour l'isomère *trans* il semble que c'est la migration de H qui devrait avoir lieu et non celle du CH_3 , puisque cet H se trouve au-dessus du plan de l'hexagone comme l'est la place libérée par le départ de l'halogène. Nous verrons plus loin comment nous avons expliqué cette particularité par une inversion de Walden accompagnant la déshalogénéation.

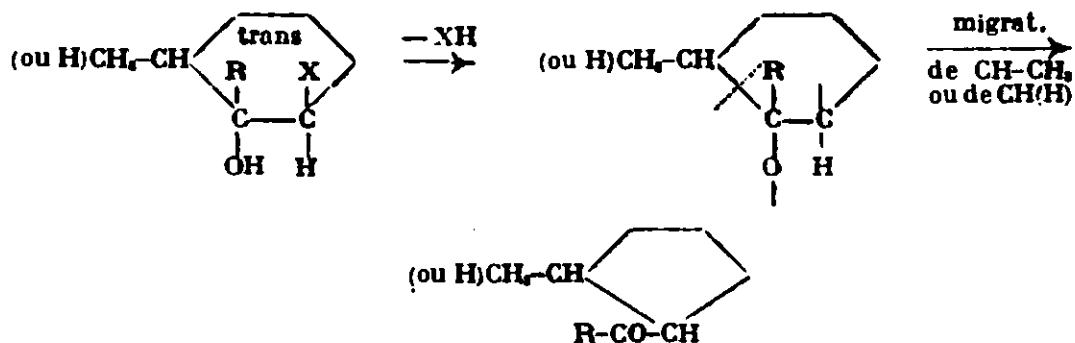
2° *Halohydrines secondaires tertiaires* (*). — Des faits analogues aux précédents s'observent avec les halohydrines secondaires tertiaires, du moins pour les substitutions par des radicaux alcoylés. On constate en effet que les halohydrines *cis* conduisent, aussi bien par déshalogénéation magnésienne qu'argentique, aux alcoylcyclohexanones par migration de l'alcoyle.

(*) Les halohydrines *cis* ont été privées de petites quantités de *trans* qui les accompagnent parfois en les soumettant à froid à l'action de la potasse qui laisse les *cis* inaltérés et transforme les *trans* en époxydes facilement séparables.

(*) On n'a préparé jusqu'ici aucune halohydrine bitertiaire (I) ni aucune halohydrine monosubstituée sur le carbone porteur de l'halogène (II). Il est probable que, dans leur déshalogénéation magnésienne ou argentique ces halohydrines devront se comporter d'une façon analogue; les isomères *cis*, en donnant des cétones non transposées (monosubstituées) dans le second cas (II) et des cétones transposées dans le premier (I); les isomères *trans*, en donnant dans le premier cas des aldéhydes avec raccourcissement de cycle, c'est-à-dire des aldéhydes cyclopentylformiques α substitués (I) et dans le second cas des acylcyclopentanes (II).



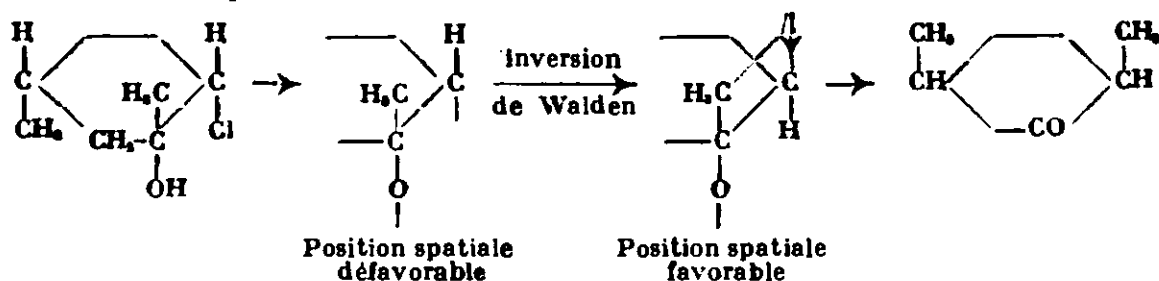
Au contraire, avec les halohydrines *trans*, il y a rupture du CH_2 voisin de la fonction alcool (trait pointillé) et l'on obtient des acidylcyclohexanes par migration du CH_2 (**).



Ici comme ci-dessus, il est curieux que le radical R émigre lorsqu'il est en position éloignée, alors qu'il reste fixe lorsqu'il se trouve plus rapproché de la place libérée par le départ de l'halogène.

En définitive, toutes ces réactions de déshalogénéation conduisent à la même conclusion à savoir qu'en série cyclanique pour les halohydrines bisecondaires et secondaires tertiaires, les isomères *trans* donnent seules lieu à un raccourcissement de cycle (formation de cyclopentylformaldéhyde ou d'acidylcyclopentane), alors que les halohydrines *cis* sont transformées par les mêmes réactifs en cétones de même cycle, tantôt avec migration de H sans aucune transposition, tantôt avec migration du radical fixé sur la fonction alcool (transposition semipinacolique).

Toutefois, il reste difficilement explicable que R ou H dans le cas des *cis* et CH_2 , dans le cas des *trans*, émigrent exclusivement alors que comme je l'ai déjà dit ils sont spatialement en position défavorable. Or, si l'on fait intervenir l'inversion de Walden, on constate que l'élément ou le groupe qui émigre, H, CH_2 ou CH_3 , est devenu à la suite de cette inversion le plus rapproché de la place rendue libre par le départ de l'halogène, comme le montre le schéma ci-après appliqué au deuxième exemple formulé ci-dessus.



Ainsi l'hypothèse d'une inversion de Walden dont on a montré l'existence constante et régulière dans toute élimination d'halogène et dans diverses autres réactions, mais qui n'a pas encore reçu d'explication pleinement satisfaisante, nous apporte la clef de la curieuse différence de comportement des halohydrines *cis* et *trans*.

(1) BURGIN et COLLABORATEURS, *Ind. engin. chem. ind.*, 1941, **33**, 385. — (2) FOURNEAU et TIFFENEAU, *Bull.*, 1907, **1**, 1227; KÖLSCH et McELVAIN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 1164; HENRY, *Rec. Trav. Ch. P. B.*, 1907, **28**, 142; SPAETH, *Mon.*, 1915, **36**, 1; LEVENE et COLLABORATEURS, *Jl Am. Chem. Soc.*, 1928, **79**, 475; 1932, **98**, 735; KIRRMANN, *Ann. Chimie*, 1929, **11**, 276. — (3) BARTLETT, *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 224. — (4) STEVENS, ALLENBY et DU BOIS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1424. — (5) WINSTEIN, *J. Am. Ch. Soc.*, 1939, **61**, 1610. — (6) FOURNEAU et TIFFENEAU, *C. R. Ac. Sc.*, 1907, **145**, 436. — (7) TIFFENEAU, Mlles TCHOUBAR et LE TELLIER, *Bull.*, 1943, **11**, 205. — (8) TIFFENEAU et Jeanne LÉVY, *Bull.*, 1927, **41**, 1351. — (9) LUCAS, SCHLATTER et JONES, *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 23. —

(**) Il n'en est plus de même lorsque les radicaux substituants sont des aryles, dont les aptitudes migratrices sont si grandes qu'elles l'emportent sur l'influence spatiale si bien que le dérivé *trans* conduit comme le *cis* à une α -arylcyclohexanone.

- (10) LEVENE et COLLABORATEURS, *J. Biol. Chem.*, 1927, **78**, 203; 1931, **94**, 370; 1932, **98**, 735. — (11) LEVENE et HALLER, *J. Biol. Chem.*, 1927, **74**, 349; 1928, **76**, 415. — (12) LUCAS et GOULD, *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 2541; WILSON et LUCAS, *id.*, 1936, **58**, 2396. — (13) Mlle TCHOUBAR, *Bull. Soc. Chim.*, 1944, **11**, 207. — (14) TIFFENEAU et DORLENCOURT, *Ann. Ch. Phys.*, 1909, t. **16**, 244. — (15) KITASATO et SONE, *Ber.*, 1931, **64**, 1144; WEISSBERGER et BACH, *id.*, 1931, **64**, 1095. — (16) D. REULOS et Mlle LE TELLIER, *C. B. Ac. Sc.*, 1943, **217**, 688. — (17) WURTZ, *Ann. Chim. Phys.*, 1863, **69**, 338; HENRY, *C. R. Ac. Sc.*, 1883, **97**, 260. — (18) TIFFENEAU et TCHOUBAR, *C. R. Ac. Sc.*, 1938, **207**, 918; BEDOS, *C. B. Ac. Sc.*, 1929, **189**, 255. — (19) Pour X = I. TIFFENEAU, *Ann. Chim. Phys.*, 1907, **10**, 367; COLUMBIC et COTTLE, *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 996. Pour X = Br par l'éthérate de BrMg, TIFFENEAU et TCHOUBAR, *C. R.*, 1938, **207**, 918. — (20) TIFFENEAU et Jeanne LÉVY, *Bull.*, 1931, **49**, 1806. — (21) POCTIVAS et TCHOUBAR, *C. R. Ac. Sc.*, 1937, **205**, 287. — (22) HENRY, *Ber.*, 1874, **7**, 414; MICHAEL, *id.*, 1906, **39**, 2138 et 2785. — (23) LEVENE et WALTI, *J. Biol. Chem.*, 1927, **78**, 263; 1931, **94**, 370; WALTI, *Jl Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 2725. — (24) PREVOST, Diplôme d'études sup. Presses Univ., Paris, 1922. — (25) BRAUN et SCHIPMACHEF, *Ber.*, 1923, **56**, 1845. — (26) ABDERHALDEN et EICHWALD, *Ber.*, 1918, **51**, 1315. — (27) TIFFENEAU et TCHOUBAR, *loc. cit.* (19) (avec l'éthérate de BrMg, prépondérance de b); LUCAS, SCHLATTER et JONES, *J. Am. Ch. Soc.*, 1941, **63**, 22 (avec BrH rupture en b et formation de trans. — (28) Louis HENRY, *C. B.*, 1883, **97**, 260. — (29) MICHAEL et LEIGHTON, *Ber.*, 1906, **39**, 2159 et 2789; L. HENRY, *Rec. Trav. Chim. P. B.*, 1907, **26**, 150; KRASSOUSKY, *Jl prakt. Chem.*, 1907, **75**, 241. — (30) KRASSOUSKY et DOUDA, *Idem.*, 1908, **77**, 87-89. — (31) MOUREU et BARRETT, *Bull. Soc. Chim.*, 1921, **29**, 993. — (32) TIFFENEAU, *C. B. Ac. Sc.*, 1932, **195**, 1284. — (33) REULOS, *C. B. Ac. Sc.*, 1943, **216**, 774; REULOS et Mlle COLLIN, *C. B. Ac. Sc.*, 1944, **218**, 795. — (34) WILSON et LUCAS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 2396; WINSTEIN et LUCAS, *id.*, 1939, **61**, 1581; LUCAS et GOULD, *id.*, 1941, **63**, 2541. — (35) LUCAS, SCHLATTER et JONES, *loc. cit.* (27). — (36) DETÈUF, *Bull.*, 1922, **81**, 177. — (37) SCHMIDT et COLLABORATEURS, *Ber.*, 1926, **59**, 1279. — (38) GOLDSCHMIDT et COLLABORATEURS, *Ber.*, 1925, **58**, 574. — (39) LUCAS et GOULD, *Jl Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 2541. — (40) LIPPMANN, *C. R. Ac. Sc.*, 1866, **63**, 968; BOUGAULT, *id.*, 1900, **131**, 968; *Bull.*, 1901, **35**, 444. — (41) WINSTEIN et LUCAS, *Jl Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2845. — (42) GODCHOT, MOUSSERON et GRANGER, *C. B.*, 1935, **200**, 748; *Bull. Soc. Chim.*, 1935, **2**, 1101. — (43) GODCHOT et MOUSSERON, *C. R.*, 1932, **194**, 616. — (44) BARTLETT, *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 224; GODCHOT, MOUSSERON et RICHAUD, *C. R.*, 1935, **200**, 1599. — (45) GODCHOT, MOUSSERON et GRANGER, *C. R.*, 1934, **198**, 480. — (46) GODCHOT et BEDOS, *C. R.*, 1922, **175**, 1412. — (47) TIFFENEAU, *C. R.*, 1914, **159**, 771. — (48) TIFFENEAU, *C. R.*, 1932, **195**, 1284. — (49) TIFFENEAU et TCHOUBAR, *C. R.*, 1934, **199**, 369. — (50) TIFFENEAU et TCHOUBAR, *C. R. Ac. Sc.*, 1937, **205**, 1411. — (51) TANAKA, *Mem. of Coll. Sc. Kyoto Imp. Univ.*, 1939, **23**, 99. — (52) BOUTLEROFF, *Lieb. Ann.*, 1867, **144**, 25; HENRY, *Bull. Soc. Ch.*, 1876, **36**, 24; MICHAEL, *J. prakt. Ch.*, 1888, **37**, 525; 1889, **40**, 171; 1899, **60**, 332; 1901, **64**, 102; *Ber.*, 1906, **39**, 2139; *J. Am. Chem. Soc.*, 1910, **32**, 1005. — (53) MICHAEL, *Jl organic Chem.*, 1939, **4**, 519. — (54) KHARASCH, *id.*, 1937, **2**, 288; *Jl Amer. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 2531. — (55) GRIGNARD, *Traité de chimie organique*, t. **6**, p. 251 (dernier alinéa) et p. 257 (bas de la page). — (56) READ et REID, *Jl Chem. Soc. Lond.*, 1928, p. 1487. — (57) GRIGNARD, *Traité de Chimie organique*, t. **6**, p. 253 (premier alinéa). — (58) GRIGNARD, *Traité de Chimie organique*, t. **6**, p. 257-258. — (59) TIFFENEAU et J. LÉVY, *Bull. Soc. Chim.*, 1931, **49**, 1811. — (60) GRIGNARD, *Traité de Chimie organique*, t. **6**, p. 253-254. — (61) TIFFENEAU, WEILL et TCHOUDAR, *C. R. Ac. Sc.*, 1937, **205**, 147. — (62) DETÈUF, *Bull.*, 1922, **81**, 173-175. — (63) GODCHOT et MOUSSERON, *C. B. Ac. Sc.*, 1935, **200**, 2189. — (64) GODCHOT et BEDOS, *C. B. Ac. Sc.*, 1922, **175**, 1411. — (65) GODCHOT, MOUSSERON et GRANGER, *id.*, 1934, **198**, 480; GRANGER, Thèse Sc., Montpellier, 1936. — (66) Pour Ar = phényle, BOUGAULT, *C. R.*, 1900, **131**, 529; TIFFENEAU, *Ann. Chim. Phys.*, 1907, **10**, 348; pour Ar = anisyle, TIFFENEAU, *id.*, p. 350; pour Ar = α -naphtyle, *Id.* et DAUDEL, *C. R.*, 1908, **147**, 678. — (67) TIFFENEAU et TCHOUBAR, *C. R.*, 1938, **207**, 919. — (68) Pour R = benzyle, PORCHER, *Bull.*, 1922, **81**, 336; pour R = cyclohexylméthyl, RBSSEGUIER, *Bull.*, 1914, **15**, 183. — (69) GRIGNARD, *Traité de Chimie organique*, t. **6**, p. 251. — (70) GRIGNARD, *id.*, 257-258. — (71) MICHAEL et LEIGHTON, *J. prakt. Chem.*, 1901, **64**, 103. — (72) TIFFENEAU, *C. B.*, 1903, **137**, 989; TIFFENEAU, *C. B.*, 1902, **134**, 847 et 1506. — (73) FOURNEAU et TIFFENEAU, *C. R.*, 1907, **145**, 437. — (74) TIFFENEAU, WEILL et TCHOUBAR, *C. R.*, 1937, **205**, 147. — (75) TIFFENEAU, WEILL et TCHOUBAR, *C. R.*, 1937, **205**, 53. — (76) GRIGNARD, *Traité de Chimie organique*, t. **6**, p. 253. — (77) TIFFENEAU et TCHOUBAR, *C. R. Ac. Sc.*, 1938, **207**, 918. — (78) KRASSOUSKY, *J. Soc. phys. Chim. Russe*, 1902, **34**, 287. — (79) GRIGNARD, *Traité de Chimie org.*, t. **6**, p. 253-254. — (80) TIFFENEAU et J. LÉVY, *Bull. Soc. chim.*, 1931, **49**, 1810. — (81) TCHOUBAR et SACKUR, *C. R.*, 1938, **207**, 1105. — TIFFENEAU, *Ann. Ch., Phys.*, **10**, 359-361; TIFFENEAU et OREKHOFF, *Bull. Soc. chim.*, 1925, **37**, 430; Jeanne LEVY et PERNOT, *id.*, 1931, **48**, 1707; P. WEILL, *id.*, 1931, **49**, 1819; DELAVILLE, *C. R. Ac. Sc.*, 1927, **184**, 462.

STRUCTURE ET ABSORPTION DES DÉRIVÉS DU TRIPHÉNYLMÉTHANE COLORÉS EN LUMIÈRE VISIBLE

Exposé d'ensemble fait devant la Société Chimique, le 25 Juin 1943

par M^{me} P. RAMART-LUCAS

Professeur à la Sorbonne

(PREMIÈRE PARTIE)

Malgré que de grands chimistes aient fait de nombreux travaux afin d'établir la structure des combinaisons organiques colorées dérivées du triphénylméthane (matières colorantes, sels de triarylméthyle, radicaux libres...) et pour trouver dans ces structures quelque chose de commun qui justifie la propriété d'absorber dans le visible, leurs efforts n'ont pas abouti et ces structures sont loin d'être établies.

En ce qui concerne plus particulièrement les matières colorantes, les difficultés rencontrées au cours de telles recherches tiennent, pour une part, au fait que ces substances possèdent en général un édifice moléculaire compliqué, dans lequel plusieurs groupes fonctionnels simples se trouvent liés directement.

Ces fonctions (chacune d'elles pouvant être du point de vue spectral regardée comme constituant un chromophore), exercent alors une influence mutuelle qui a pour conséquence non seulement de modifier de façon parfois très profonde leurs caractères fonctionnels physiques et chimiques « limites », mais encore d'exalter la mobilité de certains des atomes ou des radicaux présents. Il en résulte que les transpositions moléculaires sont très fréquentes chez ces substances.

Les méthodes utilisées pour établir la nature des fonctions présentes dans une molécule sont chimiques ou physiques. Si l'on s'adresse à des procédés chimiques, à la difficulté de caractériser, par leurs réactifs ordinaires, les fonctions simples lorsqu'elles sont liées directement, s'ajoute celle qui provient de ce que, à l'état dissout, ces substances sont souvent en équilibre sous des formes tautomères possédant des fonctions différentes. Les proportions respectives de ces formes varient suivant les conditions dans lesquelles elles sont placées (solvants, dilution température, pH...).

En sorte que si, dans un tel mélange de formes isomères en équilibre, on introduit un réactif susceptible de réagir avec seulement l'une d'elles, à mesure que la combinaison s'effectue, la forme qui réagit disparaît et l'équilibre se rétablit aux dépens de l'autre forme. Finalement tout se passe comme si le milieu ne contenait que l'isomère susceptible de se combiner avec ce réactif.

Les modifications qui se manifestent dans les caractères chimiques des groupes fonctionnels lorsqu'ils sont unis les uns aux autres dans l'édifice moléculaire (modifications qui ne peuvent être mises en évidence par nos formules) ainsi que l'existence d'équilibres entre formes isomères n'ont été que très lentement comprises; ceci explique, tout au moins en partie, que les structures sont encore très discutées pour la plupart des séries de colorants.

Si les progrès concernant la détermination de la structure de ces composés par des méthodes chimiques ont été retardées pour les raisons qui viennent d'être exposées, de même, et pour des raisons analogues, les recherches poursuivies afin d'établir cette structure par des considérations sur leurs spectres d'absorption, sont loin d'avoir donné les résultats que l'on est en droit d'attendre de telles méthodes.

En effet, ce qui a été dit concernant les difficultés auxquelles on se heurte quand on veut déterminer, par des méthodes chimiques, la nature des fonctions simples présentes dans une molécule, lorsque ces fonctions sont liées directement les uns aux autres, reste valable quand on s'adresse, pour les mêmes fins, à l'analyse spectrale. Les composés organiques qui absorbent des lumières visibles possèdent tous plusieurs chromophores (constitués par des fonctions simples) liés les uns aux autres et qui, par suite, s'influencent mutuellement. Cette interaction a géné-

ralement pour conséquence de modifier profondément l'absorption « limite » de chacun des chromophores. Il en résulte, que le spectre d'absorption de la molécule considérée ne contient pas, en général, les bandes qui caractérisent cette couleur « limite ».

Par ailleurs, observons que les schémas qui sont utilisés pour représenter les molécules organiques indiquent seulement les positions des noyaux atomiques dans l'édifice moléculaire, la nature des fonctions présentes et la façon dont elles sont assemblées sur le squelette carboné.

Mais ces schémas sont impuissants, non seulement à rendre compte des changements que peuvent subir les propriétés « limites » des fonctions, lorsqu'elles s'influencent mutuellement à l'intérieur des molécules, mais encore, à suggérer les variations, dans le comportement spectral de ces molécules, qu'entraîne une modification dans les orbitales des électrons de valence des atomes.

De telles modifications, dues par exemple à une déformation des angles valentiels provoquée soit par la fermeture d'une chaîne, soit par un effet stérique (accumulation de radicaux ramifiés sur un même atome), soit encore par influence électrostatique entre éléments ou radicaux présents sur une même molécule ou sur des molécules voisines, sont parfois accompagnées d'une variation considérable d'absorption.

Il est aisé de concevoir que, dans la série du triphénylméthane, les orbitales électroniques du carbone central qui se trouve lié à trois radicaux aromatiques porteurs de fonctions capables de s'influencer mutuellement, puissent aisément subir des déformations du genre de celles dont il vient d'être question.

Sauf en ce qui concerne l'hypothèse d'Ostwald sur la coloration de ions, la couleur visible des corps organiques a surtout été expliquée, jusqu'en 1900, par des modifications de structure dans lesquelles n'intervenaient que des changements dans les positions respectives des atomes présents ou dans celles de leurs liens valentiels sans que la nature de ces liens se trouve discutée.

La connaissance de la structure électronique des corps, la découverte de certains phénomènes de coloration dont on ne pouvait aisément expliquer l'apparition par les formules ordinaires (couleur des radicaux libres, des sels de triarylméthyles et des combinaisons halochromes) ont donné, au début de ce siècle, une impulsion nouvelle à l'étude des relations entre la structure des corps organiques et leur couleur.

De nouvelles conceptions furent alors imaginées afin d'expliquer les phénomènes observés. Selon les uns, l'apparition de la couleur visible se produirait dans les corps organiques lorsqu'ils contiennent un atome possédant une valence de nature particulière (valence « carbonium » de Baeyer), selon les autres elle devait être attribuée à la présence d'atomes plus ou moins non saturés soit par suite de la rupture d'un ou de plusieurs de leurs liens valentiels (cas des radicaux libres), soit encore par formation d'associations moléculaires (combinaisons quinquihydroniques), selon d'autres encore à la présence d'ions libres. Enfin, d'après certains savants, et ces conceptions sont encore actuellement très défendues, les molécules organiques doivent être considérées comme des sels complexes dans le sens de Werner.

Nous verrons que la plupart de ces hypothèses, soumises au contrôle expérimental au moyen de l'analyse spectrale, sont à écarter définitivement et que, s'il en est qui peuvent être considérées comme raisonnables quand il s'agit d'expliquer la couleur de certaines séries de corps, elles deviennent inacceptables quand on tente de les appliquer à tous les phénomènes de coloration.

Il me semble utile, avant de discuter les structures que l'on doit attribuer aux combinaisons colorées du triphénylméthane, d'après leurs spectres d'absorption, d'exposer brièvement, parmi les hypothèses qui jusqu'ici avaient été envisagées pour expliquer l'apparition de la couleur visible dans ces molécules, celles dont on a fait le plus état et d'indiquer les principales objections qu'elles soulèvent.

J'exposerai ensuite comment l'étude des spectres d'absorption des dérivés du triphénylméthane, qui a conduit pour les benzaurines, les phthaléines, les fluorescéines... à la découverte de l'existence de trois formes colorées en lumière visible (désignées par A, B, B') doit avoir pour conséquence de modifier profondément les conceptions émises jusqu'ici concernant non seulement la structure de ces combinaisons, mais aussi de préciser la nature encore si mystérieuse des phénomènes dits d'halochromie (couleur des quinquihydrones, des sels de triarylméthyles...).

Hypothèses émises jusqu'ici sur la structure des dérivés du triphénylméthane colorés en lumière visible.

Hypothèse de la structure quinotide. — Simultanément, en 1888, Armstrong (1) et Nietzki (2) ajoutèrent aux groupes chromophores indiqués par Witt, les chromophores complexes constitués par des noyaux ortho- et para-quinoniques. C'est

à la présence de ces noyaux que Nietzki attribua, en particulier, la coloration des oxyazolques et celle des dérivés du triphénylméthane (fuchsines, phtaléines, fluorescéines).

Il est aisé de montrer que si, dans l'état actuel de nos connaissances concernant la structure des corps organiques, on peut admettre que de nombreux colorants possèdent des noyaux quinoldes, la présence de tels noyaux n'est pas nécessaire pour communiquer aux molécules une absorption dans le visible. C'est ainsi, par exemple, que les éthers des oxyazolques, qui ne peuvent prendre la forme quinonique, sont utilisés dans certains cas comme matières colorantes, et que leur couleur est souvent très voisine de celle de l'oxyazolque correspondant (voir fig. 1 les courbes d'absorption du para-oxyazobenzène (1) de son éther oxyde (2), du jaune brillant (3) et de son diéther éthylique, la chrysophénine (4).

De même, s'il est raisonnable d'attribuer la structure quinolde à certains dérivés hydroxylés du triphénylméthane (benzaurine, phtaléines, fluorescéines...), une telle structure ne peut être admise pour représenter, par exemple, les formes colorées des éthers oxydes phénoliques des triarylcannabinols, de leurs éthers halogénés, celles des diéthers-oxydes des phénolptaléines dans les acides concentrés (voir fig. 2). On peut également citer de nombreux exemples analogues dans la série du xanthène.

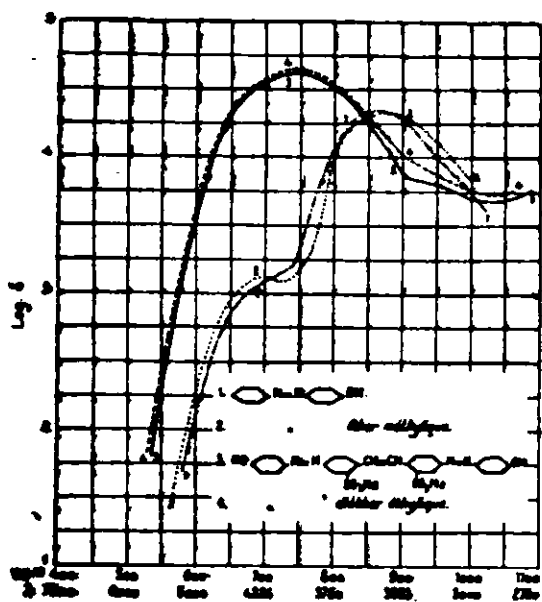


Fig. 1.

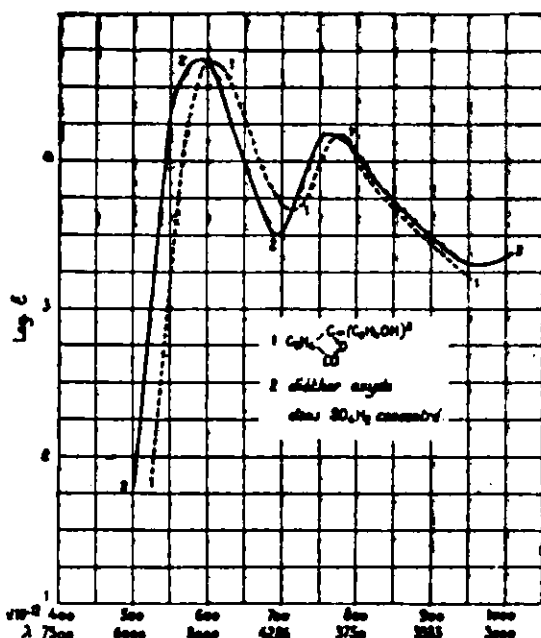
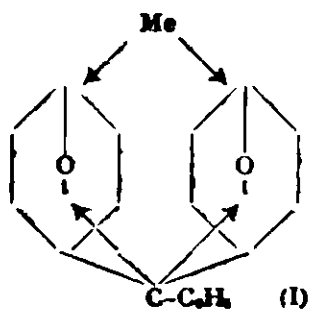
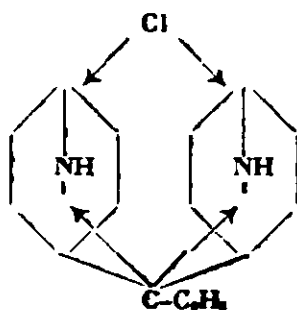


Fig. 2.

Hypothèse des oscillations. — Baeyer (3), ayant observé que les colorants hydroxylés et aminés du triphénylméthane possèdent, en dehors du groupe quinonique, un second noyau portant, en para vis-à-vis du carbone central, un groupe NH , ou OH , pensa qu'il n'y avait aucune raison pour que, par exemple, dans la benzaurine ou dans le violet de Doebner ce soit l'un des noyaux plutôt que l'autre qui se trouve sous la forme quinonique. Il reprit l'idée de Baly qui avait attribué la coloration des dicétones à une isomérisie dynamique, et il admit que l'apparition de la couleur visible, dans ces substances, est due à l'existence d'un mouvement périodique provenant de l'oscillation d'un atome d'H, de métal ou d'halogène entre les deux atomes d'O ou d'N, en sorte que, chacun des noyaux prend alternativement la forme benzénique ou quinonique. L'auteur représente les sels de benzaurine et le violet de Doebner par les schémas (I) et (II).



(I)

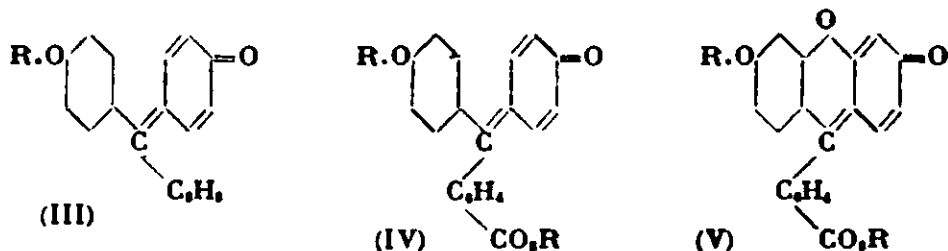


(II)

Cette hypothèse, qui a été assez longtemps défendue, semble actuellement abandonnée sous sa forme primitive.

Il est assez difficile de comprendre, du point de vue physique, que de telles oscillations d'un atome favorisent l'absorption d'une certaine longueur d'onde dans l'ultraviolet et le visible. Par ailleurs, des raisons d'ordre expérimental sont en contradiction formelle avec une telle conception.

R. Meyer et O. Fischer (4) ont déjà souligné que la fuchsone, qui ne peut présenter un tel phénomène, possède une absorption voisine de celle de la benzaurine. De même Schlenk (5) a observé que la tétraméthyldiaminofuchsone, dans laquelle toute oscillation du genre imaginée par Baeyer est impossible, est colorée dans le visible.



De mon côté, j'ai mis en évidence, dans la série du triphénylméthane et du phénylxanthène, que les benzaurines, les esters des phthaléines et des fluorescéines ont, soit en milieu neutre, soit dans les acides, sensiblement le même spectre que celui de leurs éthers oxydes respectifs (III), (IV), (V) (qui ne contiennent plus d'H pouvant osciller) comme on peut le voir sur la figure 3 qui contient les courbes d'absorption de l'ester de la tétrabromophénolphtaléine et de son éther-oxyde dans le benzène (1) et (2) et dans SO_2H_2 (3) et (4) et sur la figure 4 les courbes de l'ester de la fluorescéine et de son éther-oxyde dans l'alcool (1) et (2) et dans SO_2H_2 (3) et (4).

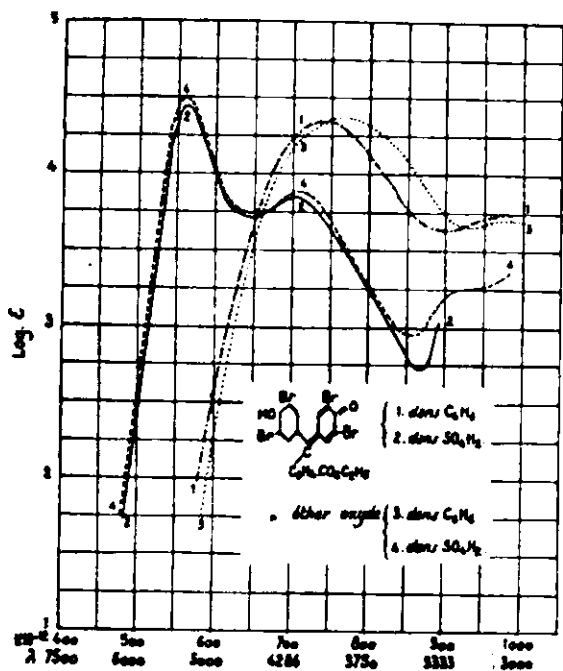


Fig. 3.

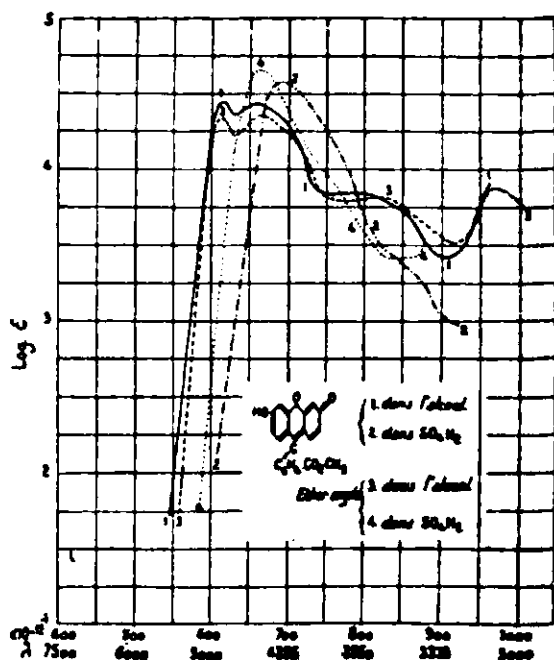


Fig. 4.

Théorie des ions. — Ostwald (6) a cru pouvoir expliquer, par un simple phénomène d'ionisation, le comportement des indicateurs colorés. Il a admis que ces composés sont des corps ayant un caractère acide ou basique faible et dont l'ion possède une couleur différente de celle de la molécule non dissociée. D'après ce savant, la molécule de phthaléine non ionisée est incolore mais, sous forme de sel alcalin, elle se dissocie et son ion organique apparaît coloré.

Cette conception fut combattue par Stieglitz (7) (1903) puis par Hantzsch (8) (1906), qui furent d'avis l'un et l'autre que tout changement de couleur, par formation de sels avec des atomes métalliques incolores, est accompagné de transformations intramoléculaires.

L'étude des spectres des dérivés aminés et des dérivés hydroxylés du triphénylméthane permet d'établir que la théorie d'Ostwald n'est pas à retenir.

Dans tous les cas où il m'a été possible d'étudier l'absorption d'une substance, de son sel et de l'un de ses éthers (ester ou éther) sans qu'il se produise de changement de structure quand on passe de l'un à l'autre de ces composés, j'ai en effet constaté qu'ils ont sensiblement la même absorption. C'est ainsi, par exemple, que le violet hexaméthylé (dans l'eau et dans l'alcool), sa base et son éther-oxyde (en solution alcoolique) ont des spectres très voisins (voir fig. 5). C'est encore ainsi que l'éosine libre, dans l'alcool neutre, peut prendre une forme dont le spectre est identique à celui de son sel alcalin (voir la fig. 6).

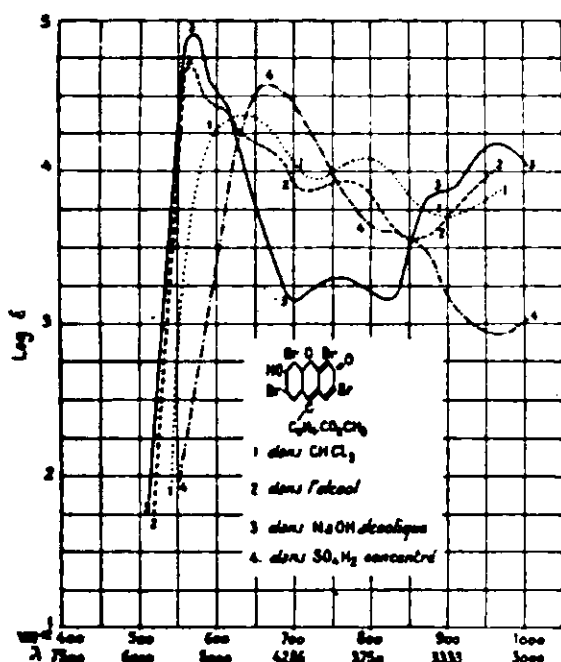


Fig. 5.

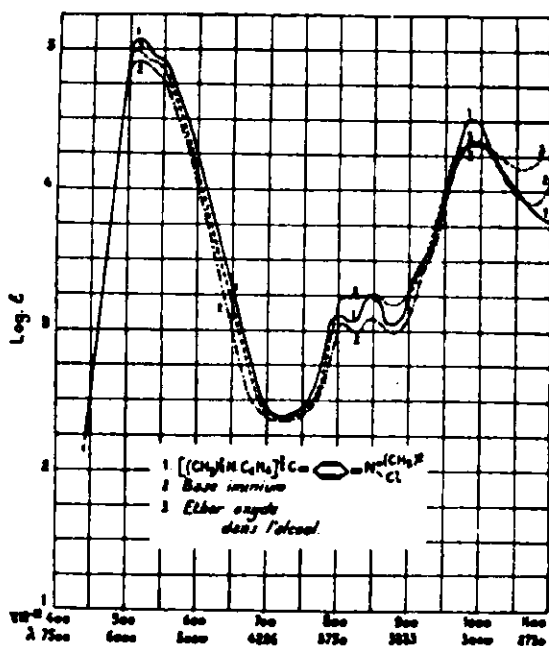


Fig. 6.

Conceptions sur la structure des combinaisons halochromes.

Baeyer et Villiger (9) désignèrent sous le nom d'halochromie le fait que certains corps incolores ou peu colorés en lumière visible, fournissent des solutions fortement colorées quand on les dissout dans les acides concentrés, et sous le nom d'halochrome les corps qui possèdent cette propriété. L'apparition de la couleur qui accompagne la formation des composés d'addition que donnent parfois les cétones, quinones, quinone-imines..., avec les phénols, les arylamines, les carbures aromatiques fut, par la suite, attribuée au même phénomène.

Hantzsch (10) a insisté avec raison sur le fait que cette notion repose sur une base purement empirique et n'explique pas le phénomène.

Diverses hypothèses furent imaginées concernant les formules que l'on doit attribuer aux combinaisons halochromes afin de rendre compte de leur comportement spectral. Les savants qui les ont proposées, ou qui les ont défendues, les ont généralement admises pour expliquer la couleur des dérivés aminés et celle des combinaisons hydroxylées du triphénylméthane.

Certaines de ces conceptions furent rapidement abandonnées soit parce que leur contrôle expérimental n'a pu être effectué, soit encore parce que ce contrôle ne les a pas vérifiées; enfin, il en est qui sont encore défendues. Toutefois, ainsi qu'on le verra par la suite, aucune d'elles ne peut rendre compte d'une façon satisfaisante de tous les faits observés.

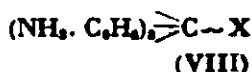
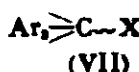
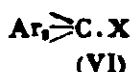
Formules de Baeyer (hypothèse de la valence carbonium). — Afin d'expliquer que des corps tels que la dibenzylidène-acétone et les triarylcannabinols incolores deviennent fortement colorés dans les acides concentrés, que les sels de triarylméthyles conduisent le courant comme les sels d' NH_4 , quand on les dissout dans SO_2 , afin, aussi de rendre compte du comportement spectral des colorants dérivés du triphénylméthane, Baeyer (9) (avec Villiger) poursuivit de 1902 à 1909 une série de recherches concernant les propriétés générales de ces substances et, plus particulièrement, le rôle que joue le carbone central dans les phénomènes observés.

Il étudia les réactions de l'hydroxyle du triphénylcannabinol, et mit en évidence le caractère basique de ce composé. Il constata que l'introduction de groupes OCH_3 , en para sur les noyaux benzéniques, augmente la basicité de la molécule ainsi que l'activité chimique de l'hydroxyle cannabinolique. Il fut ainsi amené à

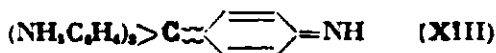
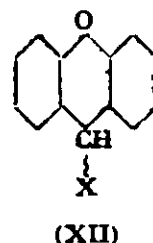
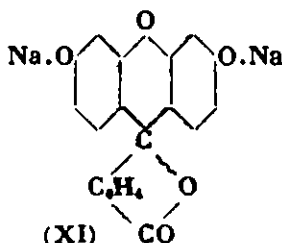
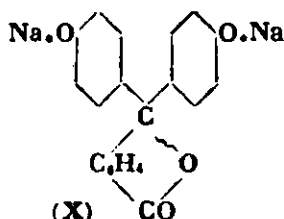
établir une analogie entre les propriétés de ces carbinols et ceux d'une base telle que HONa . Il supposa que, dans certaines conditions, le radical triphénylméthyle peut se comporter comme un métal de la même façon que NH_4 en chimie minérale.

De l'ensemble des faits observés, Baeyer conclut que le carbone central des dérivés colorés du triphénylméthyle possède une valence d'une nature particulière et admit qu'un sel de triarylméthyle peut avoir deux constitutions : celle d'un éther ordinaire et celle d'un composé possédant une valence ionisable. Il donna à cette dernière le nom de « *valence carbonium* » et la représenta par une ligne brisée.

D'après cela, un halogénure de triarylméthyle incolore aurait la formule ordinaire (VI) et la variété colorée celle du sel de carbonium (VII).



Ce savant pensa pouvoir de la même façon rendre compte des propriétés spectrales des colorants dérivés du triphénylméthane et du phénylxanthène. C'est ainsi, en particulier, qu'il attribua à la fuchsine et à sa base colorée les formules (VIII) et (IX), aux sels alcalins de la phthaléine et de la fluorescéine les formules (X) et (XI) et, enfin, aux sels de carboxonium de Werner la structure (XII).

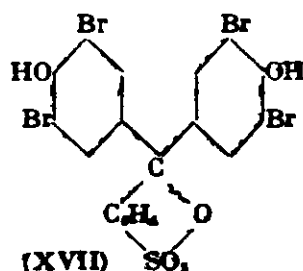
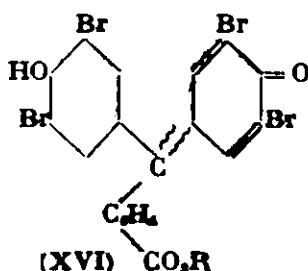
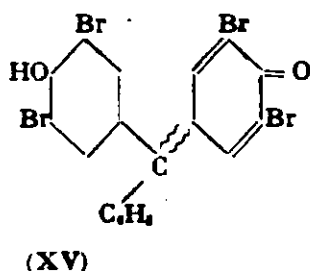


Pour les corps tels que la base d'anhydride de la fuchsine (base Homolka), les fuchsones, les benzaurines..., qui ne peuvent prendre la forme d'un dérivé du triphénylméthyle, Baeyer leur attribua la forme quinonique, mais en admettant que les liens valentiels qui unissent le carbone central au noyau quinonique, sont des liaisons « *carbonium doubles* ». Il représenta la base d'Homolka par (XIII) et la benzaurine selon (XIV) (les sels de Na ayant la même structure).

Cette conception de la valence carbonium fut jugée inadmissible par Gomberg (11) qui déclara ne pas comprendre comment deux corps, ayant la même constitution, étant structuellement et spatialement identiques, puissent posséder de telles différences de propriétés et, en particulier, de couleur.

La connaissance des spectres d'absorption des corps appartenant à la série du triphénylméthane et du phénylxanthène permet également d'écarter l'hypothèse de Baeyer.

Si en effet on adopte les conceptions de ce savant, on devrait représenter les dérivés tétrabromés de la benzaurine, de l'ester de la phénolphtaléine et de la sulfonephénolphtaléine par les schémas (XV), (XVI) et (XVII).



La première et la seconde de ces substances possèdent une valence « *carbonium double* » alors que la troisième n'en a qu'une simple. A cette différence de structure devrait correspondre une différence d'absorption entre, d'une part, les deux premiers composés, et d'autre part, le troisième. Or il n'en est rien. Ainsi qu'il m'a été donné de le constater, quelles que soient les formes tautomères sous lesquelles se trouvent ces corps, sous une forme donnée, ils possèdent sensiblement les mêmes spectres, compte tenu des substitutions, comme on peut le voir sur les

figures 7 et 8 qui contiennent les courbes d'absorption des corps (XV), (XVI) et (XVII) en milieu neutre (fig. 7) et en présence d'alcalis (fig. 8).

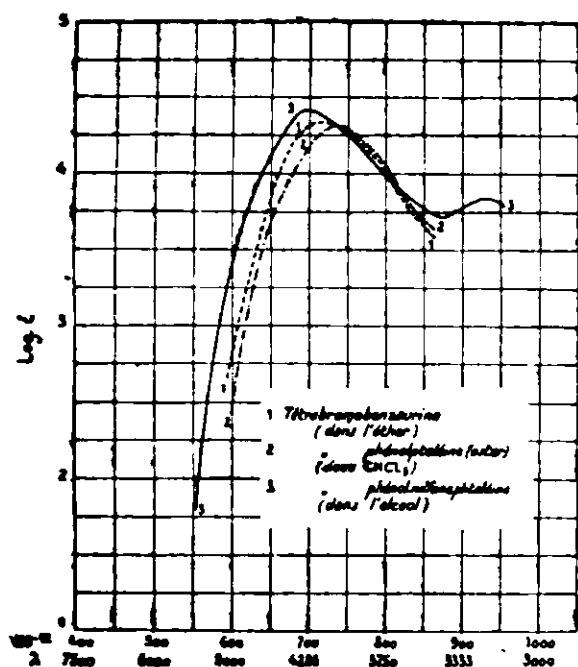


Fig. 7.

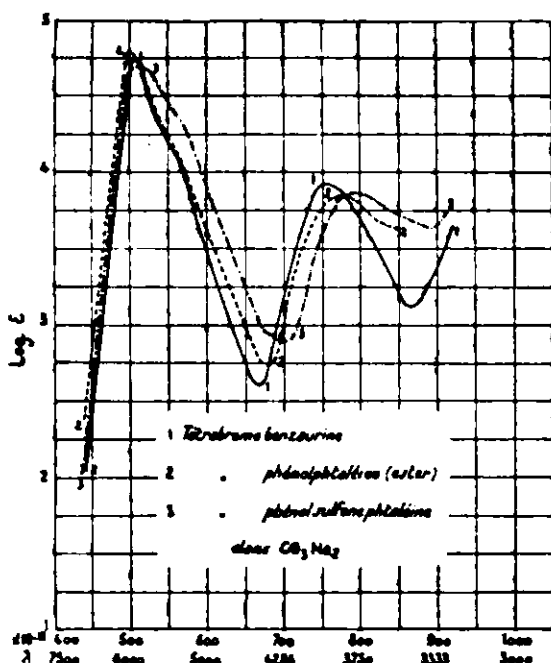


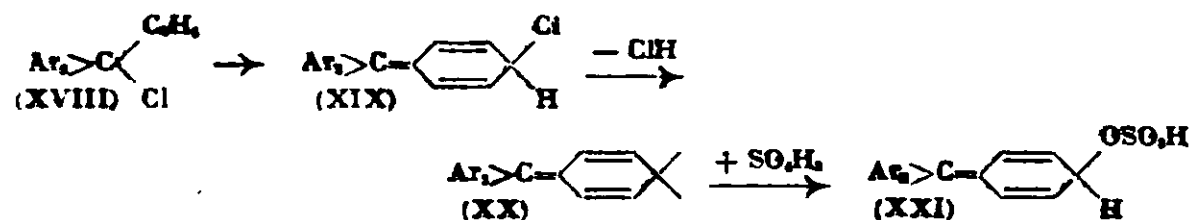
Fig. 8.

On peut trouver de tels exemples dans la série du xanthène. C'est ainsi que les fluorescéines libres qui, d'après Baeyer, auraient une structure différente de celle de leurs esters (les premiers ayant une valence carbonium simple alors que les seconds en ont une double), possèdent, sous leurs différentes formes, les mêmes spectres, ce qui correspond à une structure identique.

Formules de Kehrman et Wenzel (structure quinocarbonium). — Comme la précédente, cette hypothèse fut d'abord proposée afin d'expliquer la coloration des halogénures de triarylméthyles dans SO_3H , concentré ainsi que celle de leurs produits d'addition avec certains sels. Par la suite, elle fut étendue à la structure des matières colorantes.

Norris (12) avaient supposé que les radicaux libres colorés possèdent une structure quinolde avec un carbone divalent à caractère basique et attribué la formule (XX) au triarylméthyle. Kehrman et Wenzel (13) s'inspirant de cette conception, émirent l'opinion qu'un sel de triphénylméthyle coloré apparaît comme dérivant du carbure (XX) par addition d'une molécule d'acide sur ce carbone.

D'après ces auteurs, le chlorure incolore possède la structure benzénolde (XVIII), et le chlorure coloré la structure quinocarbonium (XIX) comparable au chlorure d' NH_4 . La formation d'un corps coloré par action de SO_3H , ou d'un sel (Cl_2Se , par ex.) sur le chlorure incolore, s'effectuerait ainsi : (XVIII) s'isomériserait d'abord en (XIX) lequel perdrait ClH en donnant le carbure non saturé (XX) qui, par addition de SO_3H , (ou de sel), fournit le sulfate (ou le sel double) coloré (XXI). Ces transformations peuvent être représentées par le schéma :



Par la suite, Kehrman (14) modifia légèrement son hypothèse. Il supposa que la couleur des sels de triarylméthyle est due à la fixation d'une molécule d'acide sur le carbone central qui, de ce fait, deviendrait hexavalent.

Plus tard, Gomberg (15) adopta également la formule (XIX) pour représenter le chlorure de triphénylméthyle coloré et admit que ces sels dérivent d'une base de même structure dans laquelle OH a remplacé Cl. Toutefois, il critique le processus de la transformation du corps incolore en combinaison colorée imaginé par Kehrman. Il lui semble en particulier difficile d'admettre, dans le cas des dérivés para-subsitués du triphénylméthane, que, lors de la transformation inverse de la combi-

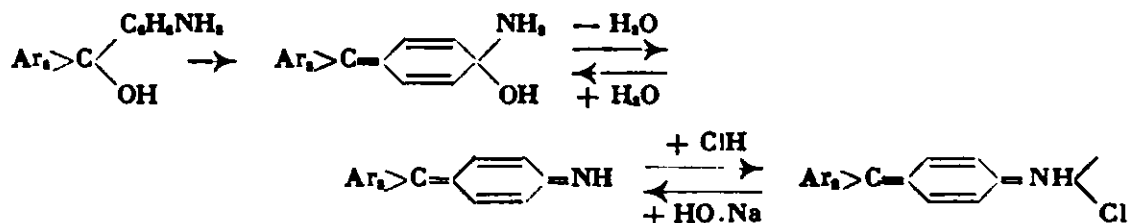
naison colorée en corps incolore, le même substituant vient à nouveau se fixer dans la même position.

Les résultats obtenus au cours de recherches faites en vue de contrôler son hypothèse le conduisirent à penser que le passage de la forme incolore à la forme colorée s'effectue en trois stades :

1° Tautomérisation en forme quinolde; 2° Apparition d'un caractère basique ou salin; 3° ionisation des électrolytes ainsi formés.

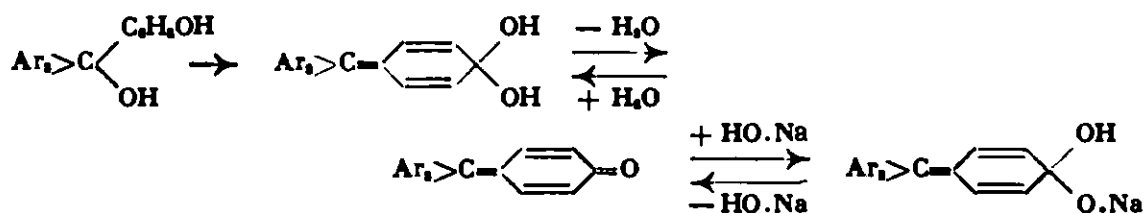
Le premier de ces stades aurait une action déterminante, les autres ne seraient qu'accessoires.

Il admet que le comportement spectral des colorants du triphénylméthane peut s'interpréter de la même façon. D'après cela, la formation de para-fuchsine à partir de la para-rosaniline se ferait suivant le processus ($\text{Ar} = \text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4$) :



Sous l'influence des alcalis, les mêmes transformations ont lieu dans l'ordre inverse : sel d'iminium, quinone-imine, quinol, carbinol.

De même, la formation des aurines à partir des carbinols incolores s'effectuerait comme suit :



L'hypothèse d'une structure quinocarbonium fut très vivement critiquée par Baeyer (16) qui défendait, à la même époque, son hypothèse de la valence « carboranium ». Il cite en particulier les arguments suivants :

Si le sulfate de trianisylcarbinol possédait la structure quinocarbonium, on devrait observer un départ aisé de sulfovinat de méthyle; or il n'en est rien. Il a en effet constaté, avec Villiger, que le trianisylcarbinol est régénéré de ses solutions sulfuriques. De plus, il a établi expérimentalement que les trois groupes méthoxy sont équivalents, ce qui ne serait pas le cas avec la forme quinocarbonium.

Par ailleurs, si l'on considère les combinaisons colorées obtenues en traitant par Cl_2Fe le chlorure de tri-*p*-bromotriphénylméthyle ou le bromure de tri-*p*-chlorotriphénylméthyle, d'après la théorie de Baeyer (valence « carbonium ») ces corps doivent être représentés par (a) et (b) alors que, en adoptant la conception quinocarbonium, ils doivent avoir les formules (c) et (d).



Quand on hydrolyse ces composés, avec (a) on doit obtenir seulement du Cl et avec (b) du Br, alors qu'avec les corps (c) et (d) on doit observer un départ des deux halogènes. Or l'expérience prouve que c'est la première réaction qui s'effectue.

L'ensemble des résultats qu'il a obtenu au cours de ses recherches, conduit Baeyer à émettre les conclusions suivantes : les colorations des sels de triarylméthyle sont dues à l'halochromie alors que celles qui sont observées dans les séries de l'aurine et de la fuschine correspondent à la formation de groupes quinoldes.

De leur côté, Schlenk et Marcus (17) puis Hantzsch (18) s'élèvent également contre l'hypothèse de la structure quinocarbonium. En particulier, Hantzsch critique les dernières formules proposées par Kehrman pour représenter les sels acides des triphénylcarbinols. Il déclare que cette hypothèse non seulement est inutile mais encore ne correspond pas à la constitution de la plupart de ces combinaisons salines, car ce n'est pas une molécule de ClH que fixe le chlorure de triphénylméthyle mais 6, ainsi que l'a montré Kurt Meyer (19). De plus, étant donné que les halogénures de triarylméthyle se colorent en jaune sous l'influence de certains solvants neutres, donc sans addition d'acide, on doit en déduire que la nouvelle acidification ne joue pas le rôle exclusif que lui attribue Kehrman.

Ajoutons enfin que le fait seul que la transformation d'une benzoquinone en quinol provoque, ainsi que je l'ai constaté, un déplacement important de l'absorption vers les courtes longueurs d'onde (le premier corps est jaune et le troisième est incolore) (voir fig. 9.), permet, semble-t-il, d'écarter définitivement la formule quinocarbone pour représenter les colorants hydroxylés du triphénylméthane.

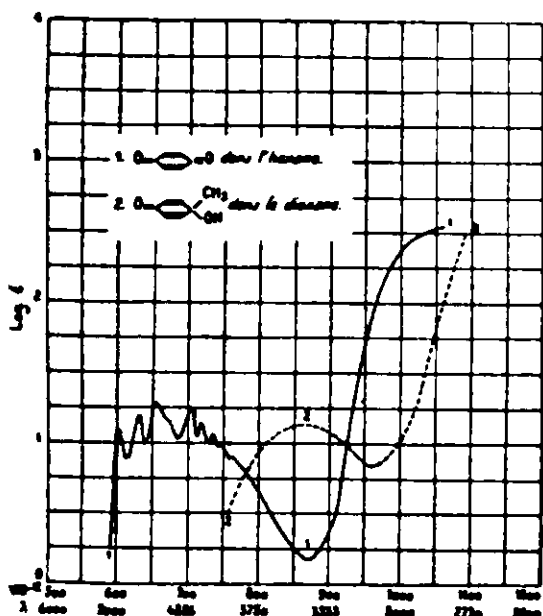


Fig. 9.

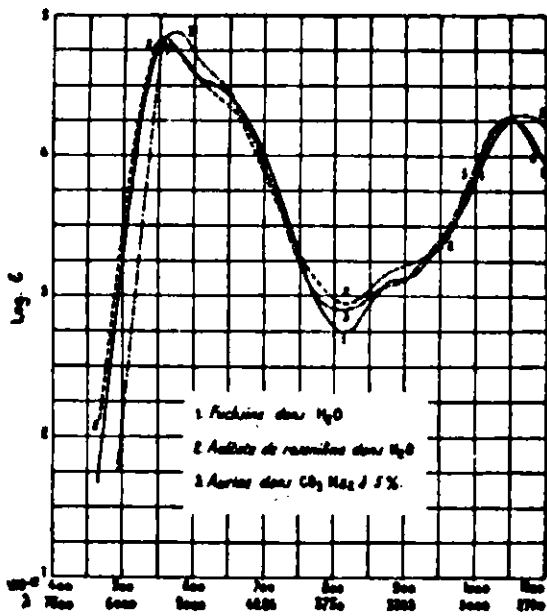


Fig. 10.

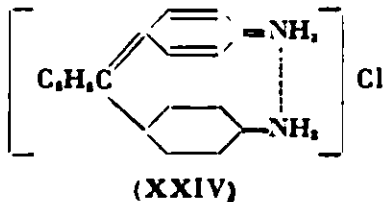
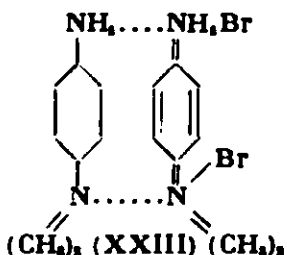
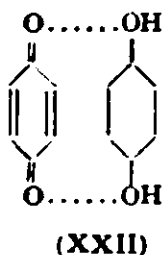
Structures des combinaisons quinhydroniques.

Aux conceptions précédentes, concernant la structure des sels de triarylcannabinols, il convient d'ajouter celles qui ont été envisagées pour représenter les composés halochromes constitués par les produits d'addition des cétones, quinones, quinone-imines soit avec des corps organiques, soit avec des substances minérales. Alors que ces combinaisons ont le plus souvent une coloration intense, les corps qui les constituent sont incolores ou peu colorés (la benzoquinone est jaune, l'hydroquinone est incolore, alors que la quinhydrone est verte).

Les hypothèses ainsi émises furent en général proposées pour expliquer la structure des colorants dérivés du triphénylméthane.

Formule de Willstätter et Piccard. — Les premières formules attribuées à la quinhydrone : celle de Jackson (20) (1895) et celle de Posner (21) (1905) ne pouvaient rendre compte ni de la coloration intense ni de la facile dissociation de ces corps.

Willstätter et Piccard (22) imaginèrent que, dans ces combinaisons, les corps s'unissent par des valences partielles. La quinhydrone était représentée par (XXII) et le rouge de Wurster par (XXIII).



Après une étude comparative des propriétés spectrales du rouge de Wurster d'une part, du violet de Doebner et de la fuchsine d'autre part, ils admirent que les sels de ces substances sont constitués par un noyau quinonique faiblement coloré et par un ou deux groupes aminés aromatiques et représentèrent le violet de Doebner par (XXIV). D'après cela, ces colorants seraient des quinhydrones internes.

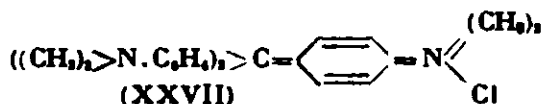
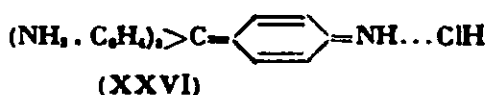
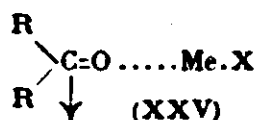
Nous verrons, lors de la discussion concernant la structure des dérivés colorés du triphénylméthane, qu'une telle hypothèse ne présente aucune utilité pour la compréhension et pour l'interprétation des phénomènes.

Formules de Pfeiffer. — De son côté, Pfeiffer (23), à la suite de recherches sur les phénomènes d'halochromie, admit que les réactions qui donnent lieu à ces phénomènes, sont accompagnées d'une variation dans l'affinité de certains éléments, ce qui provoque une non saturation (dans le sens de Werner) de l'un d'eux qui, de ce fait, devient chromophore.

D'après l'auteur, dans le cas d'une cétone, le phénomène s'expliquerait ainsi : lorsqu'un corps se fixe sur le groupe $>C=O$ non seulement il sature la faible affinité de la valence résiduelle de l'O mais, de plus, s'empare d'une fraction plus ou moins grande de l'affinité qui reliait cet O au carbone. Il s'ensuit que cet élément possède alors une certaine quantité d'affinité libre, ce qui lui donne le caractère chromophore analogue à celui du carbone central des radicaux libres du triphénylméthane.

Du point de vue électronique, l'auteur pense que le fait d'être un atome plus ou moins non saturé, correspond à un relâchement des électrons de valence de cet atome, ce qui aurait comme conséquence un déplacement de l'absorption vers le rouge.

Dans les formules, il indique par une flèche l'atome qui, après la combinaison, possède de l'affinité libre et, par suite, constitue le chromophore. Il représente, par exemple, les composés d'addition des cétones avec les sels selon (XXV).



Ce savant a cru pouvoir expliquer, de la même façon, non seulement la coloration des combinaisons halochromes de nature quinhydronique mais encore celle des colorants aminés du triphénylméthane. C'est ainsi qu'il attribue à la fuchsine la formule (XXVI).

Par contre, ne pouvant représenter les formes colorées des hydroxyfuchsones comme des produits d'addition avec des acides ou des sels, il déclare qu'elles constituent un cas particulier. En tant que cétones elles s'unissent aux acides mais, selon lui, le changement d'absorption qui en résulte se traduit par une élévation et non par un approfondissement de la couleur. Il estime vraisemblable qu'elles constituent des composés du type quinhydronique formés par saturation intramoléculaire des valences partielles.

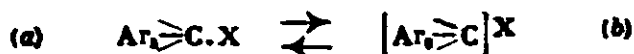
L'ensemble des conceptions de Pfeiffer soulèvent de sérieuses objections. Si, selon ce savant, on attribue la formule (XXVI) à la fuchsine on doit représenter sa base, la rosaniline, par un schéma semblable, dans lequel ClH est remplacé par H_2O . Étant donné que ces deux substances ont des spectres tout à fait semblables il semble difficile de comprendre que, du point de vue de l'halochromie, ClH provoque le même effet que H_2O .

Par ailleurs, le violet cristallisé (XXVII), sa base et son éther oxyde, qui ne peuvent prendre les formules de composés d'addition avec des acides, ont des spectres très voisins de ceux de la fuchsine et de ses dérivés, compte tenu de la présence des groupes CH_3 sur l'N.

Enfin, l'opinion de Pfeiffer concernant une différence entre le comportement spectral des dérivés aminés et celui des dérivés hydroxylés du triphénylméthane est en complète opposition avec les faits observés. C'est ainsi que les solutions des sels de rosaniline et d'aurine ont, en milieu aqueux, des absorptions très voisines (voir fig. 10).

Formules complexes.

Les formules organiciennes classiques s'étant révélées impuissantes à rendre compte de la coloration des sels de triarylméthyle, quelques savants furent conduits à penser que ces sels sont des complexes, au sens de Werner, dans lesquels le reste acide est situé sur la sphère extérieure et par suite ne peut se trouver lié à un endroit particulier de la molécule. Ils attribuèrent aux sels incolores la structure ordinaire (a) et aux sels colorés la formule (b). L'équilibre entre les deux formes étant représenté selon :



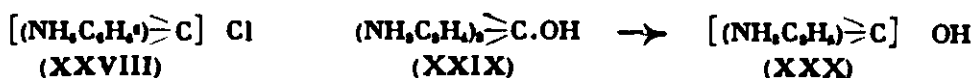
Par la suite, les propriétés spectrales des colorants du triphénylméthane et du phénylaxanthène furent interprétées de la même façon.

Dans l'ensemble, les nombreuses formules proposées pour représenter les combinaisons colorées de ces deux séries, ne diffèrent les unes des autres que par la manière dont les auteurs considèrent la structure du radical carboné situé à l'intérieur de la parenthèse. Elles ont, pour la plupart, ceci de commun, c'est qu'elles suggèrent que la couleur visible de ces molécules n'apparaît que si ce sont des sels et si le radical carboné joue le rôle d'un ion.

Il ne peut être question, dans le cadre de cet exposé, de résumer et de discuter, même brièvement, chacune des conceptions qui ont été ainsi émises, elles ont en général soulevé de très vives controverses et les auteurs qui les ont défendues étant restés sur leurs positions, aucune conclusion nette ne s'est dégagée jusqu'ici des discussions auxquelles elles ont donné lieu.

Je citerai parmi ces formules celles qui ont le plus particulièrement attiré l'attention des chimistes; j'indiquerai pour chacune d'elles les principaux arguments invoqués par leurs auteurs pour justifier la structure qu'ils attribuerent au radical carboné, ainsi que les objections les plus importantes qu'elles soulèvent.

Formules de H. E. Fierz et H. Koechlin. — Ces auteurs (24) furent, semble-t-il, les premiers à considérer les colorants tels que les fuchsines, les safranines... comme des complexes. Ils représentèrent la fuchsine par (XXVIII) et la transposition de la rosaniline incolore en base colorée selon (XXIX) $\rightarrow$ (XXX).



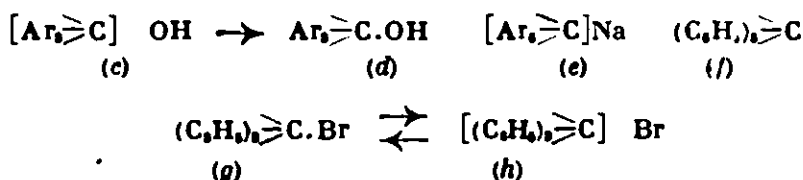
Ils estimèrent que cette notation schématique rend superflu le recours aux images de valence et aux formules, lesquelles paraissent généralement peu satisfaisantes.

Formules de Hantzsch. — Quelques années plus tard, Hantzsch (25), qui parait avoir ignoré le travail précédent, rejette toutes les hypothèses imaginées jusqu'alors concernant la structure des sels colorés du triphénylméthyle (valence carbonium; formule de Baeyer, hypothèse de Pfeiffer, constitution quinocarbonium, conception d'Hoffmann...), et consacre de nombreux mémoires à l'étude de ces sels. Je résumerai brièvement l'essentiel des conclusions de cet auteur.

Il admet qu'il existe deux groupes bien distincts de dérivés du triphénylméthane, transformables les uns en les autres réversiblement soit à l'état solide, soit en solution. Les uns, qui dérivent normalement du triphénylméthane, sont incolores ou peu colorés, non électrolytes; ce sont des pseudo-sels auxquels Hantzsch attribue la formule (a).

Les autres sont des sels complexes (sels de triphénylcarbonium) (b), dans lesquels le carbone méthanique, qui fonctionne comme atome central, ne se trouve lié qu'aux trois noyaux aromatiques. Le résidu acide est situé sur la sphère extérieure et se trouve en liaison indirecte ou ionogène avec le carbone méthanique. Ce sont les vrais sels colorés, moins stables que les sels incolores. Ils dérivent tous d'une vraie base (c) ayant la même couleur que le sel et qui peut également se transformer en pseudo-base incolore selon (c) $\rightarrow$ (d).

Hantzsch pense qu'il y a également lieu d'admettre que les sels alcalins colorés sont des sels complexes (e) dans lesquels le radical carboné joue le rôle d'anion. Il souligne que le radical triphénylméthyle (f) est le premier et unique ion amphotère pouvant jouer alternativement les rôles d'un anion et d'un cation. Il considère ces ions comme des électro-isomères. En plus de leur signe, ces deux isomères diffèrent par leur couleur: l'anion est rouge et le cation jaune. Le troisième isomère, le triphénylméthyle libre, se différencie nettement des deux autres du point de vue optique, ce qui est normal en somme puisqu'il s'agit d'un corps non saturé avec un carbone trivalent.



Dans les solvants indifférents, tous les sels de triphénylcarbonium sont partiellement isomérisés en composés normaux du triphénylméthyle. L'auteur a étudié l'action isomérisante de divers solvants sur le bromure de triphénylméthyle. Ce corps se dissout sans coloration dans CCl_4 , le tri- et tétrachloréthylène, le chloroforme pur. Dans les autres solvants il est coloré; dans ce cas on doit admettre un équilibre entre (g) et (h).

Quelques années plus tard, Hantzsch (26) émet l'hypothèse que les colorants dérivés du triphénylméthane sont des sels complexes dans lesquels les cations possèdent

De même, ils estiment que la coloration des sels ne saurait être attribuée à une association moléculaire étant donné que l'on observe une augmentation de l'intensité d'absorption de ces sels avec une élévation de la température et que certains d'entre eux, incolores à l'état solide, se dissolvent avec de fortes colorations.

De mon côté (29), j'ai constaté que, lorsqu'une solution neutre contient un mélange des formes A et B, l'équilibre entre ces formes se déplace en faveur de B à mesure que la dilution augmente. Or des trois formes A, B, B' que peuvent prendre les dérivés hydroxylés du triphénylméthane (voir p. 00), B est celle dont l'absorption est la plus intense et qui constitue la matière colorante des corps de cette série. Les figures 11 et 12 contiennent les courbes d'absorption de l'ester de la tétrabromophénolphtaléine dans l'alcool et de la tétrabromophénolsulfonephtaléine dans l'eau à diverses concentrations. Dans l'un et l'autre cas, la courbe de la solution alcaline est celle de la forme B à l'état sensiblement pur. Il semble par suite difficile d'admettre, comme le pense Lifschitz, que la matière colorante B possède la constitution d'un polymère.

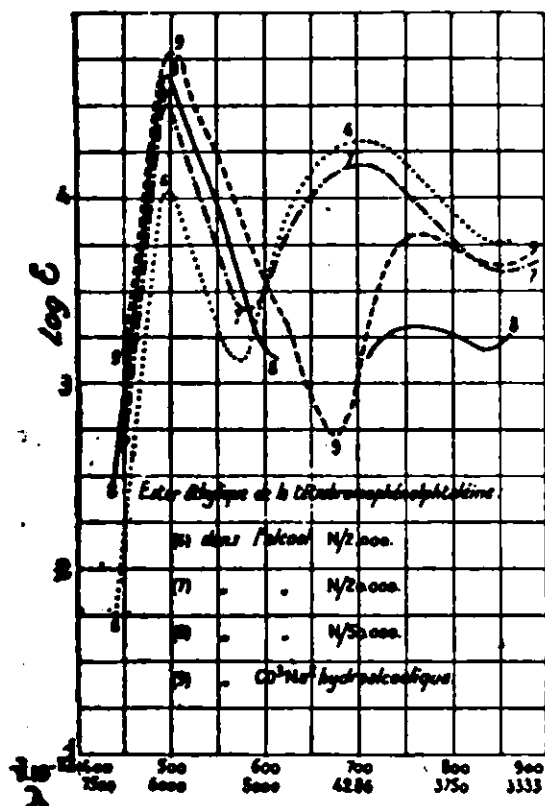


Fig. 11.

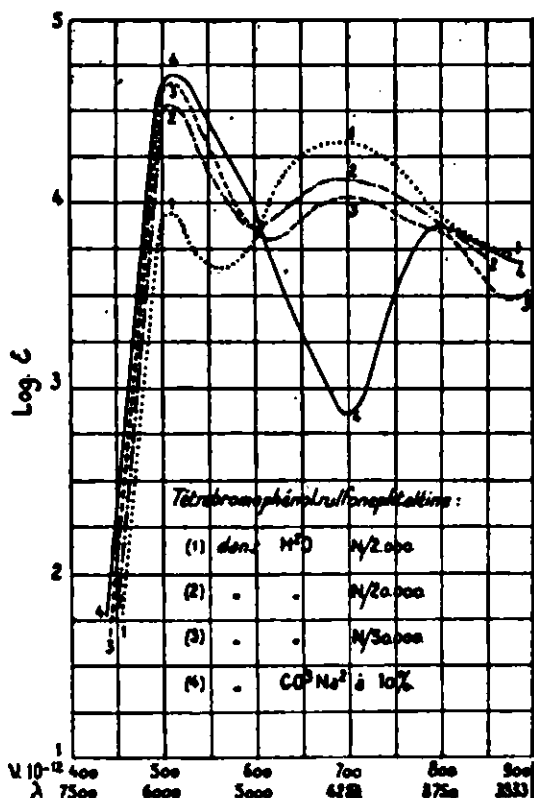


Fig. 12.

Formules de Dillthey et Wizinger. — Il est utile, à ce que je crois, d'analyser un peu plus longuement les hypothèses émises par ces auteurs concernant les structures que l'on doit attribuer aux colorants du triphénylméthane et du xanthène, pour la raison que ces hypothèses sont encore défendues et qu'ils ont publié assez récemment un ouvrage qui a été très diffusé et dont on semble avoir fait assez état.

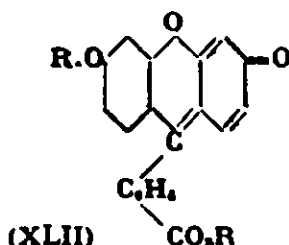
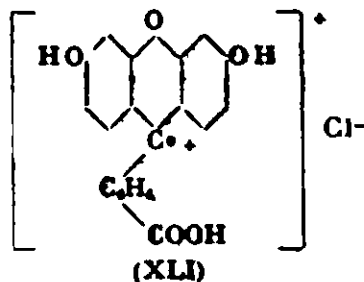
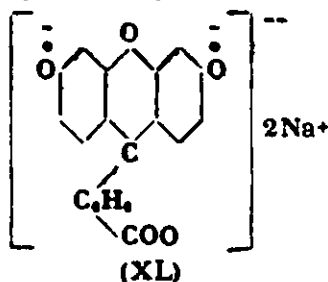
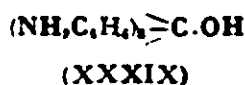
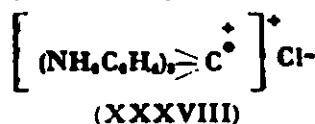
Dans l'ensemble, ces savants ont repris les idées d'Ostwald sur la coloration des ions, adopté, sous une forme un peu modifiée, l'hypothèse de Pfeiffer d'après qui, l'apparition de la couleur dans les combinaisons halochromes doit être attribuée à un état non saturé de certains atomes, et enfin utilisé la systématique de Werner pour établir leurs formules.

Dillthey (30) qui, dans un premier mémoire, estime que la structure quinoïde n'est pas satisfaisante, admet, comme Fierz, Koechlin et Hantzsch, que les sels de tri-arylméthyle peuvent exister sous deux variétés, l'une incolore, non polaire, non conductrice, l'autre ionoïde et colorée. Il pense que si, avec Werner, on admet la tétracoordination du carbone, la transformation du premier au second libère un lien de coordination sur le carbone central qui, de ce fait, devient non saturé coordinativement. D'après ce savant, cette non saturation coordinative est la cause de l'apparition de la couleur visible.

Plus tard, avec Wizinger, Dillthey (31) développe et précise les conceptions précédentes. D'une part ces auteurs considèrent que tout chromophore di- ou polyatomique doit être regardé non comme un chromophore unique mais comme un groupe de chromophores non saturés. C'est ainsi qu'ils attribuent respectivement

aux groupes $>C = C<$, $-N = N-$.. les formules $>\ddot{C}-\ddot{C}<$, $-\ddot{N}-\ddot{N}-$..; les atomes non saturés étant indiqués par un gros point.

Ils insistent sur l'importance de l'état ionoïde en ce qui regarde la couleur des corps, et admettent que le passage d'un atome coordinativement non saturé à l'état d'ion, provoque une augmentation brusque de l'intensité d'absorption et un déplacement important de cette absorption vers les basses fréquences. Ils représentent les colorants par des formules complexes en ajoutant un point fort sur l'atome non saturé. C'est ainsi qu'ils attribuent à la fuchsine, à sa base non dissociée, au sel de sodium de la fluorescéine et à son chlorhydrate les formules (XXXVIII), (XXXIX), (XL) et (XLI).



En ce qui regarde les éthers colorés de la fluorescéine qui ne peuvent avoir la formule de complexes, Dilthey et Wizinger leur assignent la formule ordinaire (XLII) et considèrent que leur coloration est faible.

Les auteurs résument leurs conceptions par les énoncés suivants :

1° Les chromophores sont des atomes non saturés coordinativement;

2° Le passage d'un atome coordinativement non saturé, à l'état ionoïde provoque une grande augmentation de l'absorption.

Pour justifier le premier énoncé, ils font seulement état du fait que les radicaux libres, qui possèdent un atome coordinativement non saturé, sont colorés. En ce qui concerne le second énoncé, les auteurs se sont appuyés pour l'établir sur certains phénomènes d'halochromie et sur ce que, d'après eux, les bases des colorants aminés sont incolores ou peu colorés et que, comme dans le cas des métaux électropositifs, ces bases sont peu ionisées par rapport à leurs sels, en sorte que la couleur n'apparaît que par salification des bases [voir aussi R. Wizinger (32)].

Ces conceptions furent critiquées par divers auteurs. En particulier, Kehrman montra que l'on ne peut rejeter la structure quinoïde pour de nombreuses séries de colorants.

Du premier énoncé je ne dirai rien; les auteurs remplacent les deux liens valentiels des groupes non saturés par une seule valence et deux points. Cela revient à formuler les doubles liaisons de façon différente de celle qui est utilisée ordinairement sans que cela constitue un progrès dans la représentation des structures.

L'argument invoqué par Dilthey et Wizinger pour justifier leur second énoncé n'a aucune valeur; il est en effet en contradiction avec les faits observés. Ces savants commettent une grave erreur lorsqu'ils affirment que les bases des colorants aminés du triphénylméthane sont incolores ou peu colorées. En milieu alcoolique neutre, les bases des fuchsines et leurs éthers oxydes ont sensiblement les mêmes spectres que ceux des sels correspondants (dans H_2O et dans l'alcool) comme on peut le voir sur les figures 5 et 10. Les mêmes faits ont été observés pour les colorants aminés dérivés du xanthène, de l'acridine...

Enfin, si dans la série des colorants hydroxylés du triphénylméthane et dans celle du phénylxanthène on étudie l'absorption des corps choisis par ces auteurs pour soutenir leur théorie, on constate également qu'elle est en complète contradiction avec l'expérience.

J'ai en effet observé que les benzaurines, les esters ainsi que les éthers des phthaléines et des fluorescéines qui, n'étant pas ionisés en milieu neutre, devraient, d'après Dilthey et Wizinger, être peu colorés, peuvent apparaître dans l'alcool sous une forme dont l'absorption est d'une part sensiblement la même que celle des solutions alcalines des combinaisons libres correspondantes et, d'autre part, se trouve située vers des fréquences plus basses que l'absorption de leurs sels chlorhydriques et sulfuriques.

C'est ainsi que, dans l'alcool, l'ester (XLII) est en équilibre sous deux formes; le spectre de l'une d'elles est très voisin de celui du sel alcalin (XLII) et le spectre de l'autre se trouve plus proche du rouge que celui du chlorhydrate (XLI) (voir fig. 4), le même phénomène se manifeste dans les cas de l'éosine (voir fig. 6) et dans celui de l'érythrosine. Je donne d'autres exemples dans la discussion qui suit.

Discussion de la structure complexe des dérivés du triphénylméthane.

Les théories qui viennent d'être exposées s'appuient sur l'hypothèse selon laquelle la coloration intense des benzaurines, phtaléines, fluorescéines, triarylcannabinols..., n'apparaît que lorsque ces substances ont la structure de sels complexes, dans le sens de Werner, et que le radical carboné, situé à l'intérieur de la parenthèse, fonctionne comme un ion. L'étude spectrale de ces combinaisons montre qu'une telle hypothèse ne peut être retenue.

Ainsi que je l'ai déjà signalé, la plupart de ces substances sont susceptibles de prendre, en milieu neutre, trois formes (désignées par A, B, B') colorées en lumière visible, transformables les unes en les autres réversiblement.

Or, l'une d'elles, la forme B, est celle dont le sel alcalin constitue la matière colorante des dérivés hydroxylés du triphénylméthane. En milieu neutre, l'absorption des corps qui se trouvent sous cette forme est la même que celle de leurs solutions alcalines, compte tenu du fait que, en solution neutre, B se trouve le plus souvent en équilibre avec la forme A ou avec le carbinol incolore.

C'est ainsi que le spectre de la tétrabromobenzaurine dans l'alcool neutre (condition dans laquelle la formation d'un sel complexe ne peut être envisagée) est identique à celui de son sel alcalin dans le même solvant (fig. 13). De même, le spectre de la forme B de l'ester de la tétrabromophénolphthaléine dans l'alcool et celui de la tétrabromophénolsulfonephtaléine dans l'eau, sont tout à fait semblables (forme et positions des bandes) à ceux de ces mêmes substances dans les alcalis (fig. 11 et 12). De même encore la fluorescéine, l'éosine, l'érythrosine, leurs éthers et leurs esters possèdent sous leur forme B les mêmes bandes d'absorption que celle de leurs sels alcalins (fig. 6).

D'autre part, les substances telles que la benzaurine, les phénolsulfonephtaléines qui, dans les solvants neutres, peuvent apparaître sous la forme B' ont sous cette forme, et dans ces conditions, les mêmes spectres qu'en présence d'acide (si l'on tient compte qu'en milieu neutre B' est toujours en équilibre avec soit la forme A soit avec la forme carbinol incolore). Sur la figure 14, se trouvent tracées les courbes de la benzaurine dans le chloroforme neutre, dans le tétrachloréthane $\text{Cl}_2\text{CH}.\text{CH}.\text{Cl}_2$ (toujours légèrement acide) et dans le chloroforme contenant de petites quantités de ClH . On voit que si l'équilibre entre les formes A et B' se déplace en faveur de cette dernière forme à mesure que l'acidité du milieu augmente, le spectre de B' en ce qui concerne la forme et la position des bandes, est le même en milieu neutre et en présence d'acide fort.

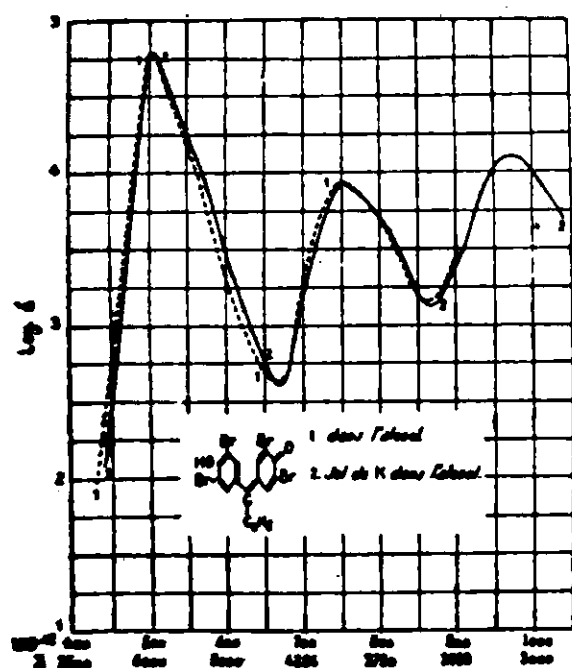


Fig. 13.

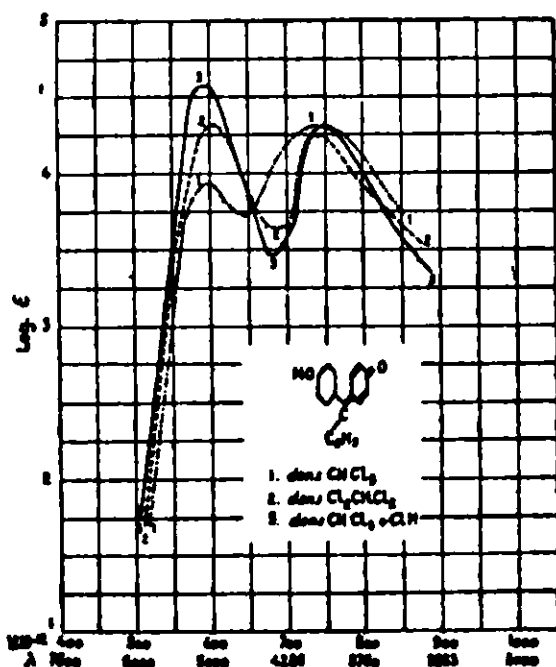


Fig. 14.

En définitive, les benzaurines, phtaléines, fluorescéines et leurs esters sont susceptibles, en solution neutre, de prendre des formes colorées dont les spectres sont identiques à ceux des sels alcalins de ces mêmes substances en ce qui concerne la forme B et de leurs chlorhydrates ou de leurs sulfates en ce qui regarde B'.

La salification ne modifie donc pas l'absorption d'une substance donnée lorsqu'elle n'est pas accompagnée d'un changement de structure, elle a seulement pour effet de déplacer l'équilibre entre les diverses formes que prend cette substance.

Comme il ne peut être question d'attribuer aux combinaisons libres (et en particulier aux diéthers quinoides) la constitution de sels complexes lorsqu'elles sont en solution neutre il en résulte que l'hypothèse selon laquelle l'apparition de la couleur visible des colorants du triphénylméthane possède une telle constitution est à écarter.

L'ensemble des faits observés permet de penser que la présence de charges électriques (ions libres, dipôles, ions mixtes...) dans les molécules est, du point de vue optique, pratiquement inactive.

Ce que l'on peut semble-t-il admettre, c'est que ces charges sont susceptibles de provoquer par attraction (ou par répulsion) des éléments ou des radicaux présents à l'intérieur des molécules soit une modification dans les orbitales électroniques de certains atomes (déformation des angles valentiels, relâchement de certains électrons) soit encore un changement dans la configuration spatiale de la molécule ayant comme conséquence une variation dans le couplage des chromophores présents. Enfin, c'est à l'influence de telles charges que l'on peut attribuer la formation d'associations moléculaires entre molécules dissoutes et solvants.

Ainsi, aucune des hypothèses émises jusqu'ici pour expliquer l'apparition de la couleur visible dans les dérivés du triphénylméthane ne peut être regardée comme générale et la plupart d'entre elles doivent être définitivement écartées. Il en est en particulier ainsi pour les conceptions de Baeyer, Hantzsch, Kehrman, Diltz et Wizinger, Ostwald, Willstätter, Pfeiffer.

Cela tient à ce que, le plus souvent, les chimistes ont voulu non seulement représenter par une structure unique (groupe quinolde, structure quinocarbonium...) les chromophores dont la présence communique aux molécules une couleur visible, mais encore à ce qu'ils ont pensé pouvoir attribuer à une même cause des phénomènes qui, dans l'état actuel de nos connaissances, apparaissent comme différents (couleur des chromophores complexes, des combinaisons halochromes, des radicaux libres...). Enfin, et surtout, cela tient à ce que, dans l'ensemble, les auteurs ont plus particulièrement discuté la structure des combinaisons qui se trouvent sous la forme de sels et qu'ils ont, pour la plupart, pensé que l'apparition de la couleur visible est liée à un état ionisé de la molécule.

Ceci étant établi, il reste à tenter de préciser la structure et le comportement spectral de ces combinaisons en s'appuyant sur ce que l'on connaît actuellement des relations entre la structure des corps organiques et leurs spectres d'absorption dans l'ultra-violet et le visible.

(DEUXIÈME PARTIE)

Apparition de la couleur visible dans les molécules organiques.

Avant de discuter les structures que l'on doit attribuer, d'après leurs absorptions, aux substances étudiées, il convient de rappeler brièvement comment il est possible d'expliquer l'apparition de la couleur visible dans les molécules organiques, en s'appuyant sur ce que l'on connaît actuellement des relations entre la couleur des corps et leurs structures.

On sait que l'absorption « limite » d'une fonction simple (qui du point de vue spectral doit être considérée comme un chromophore), c'est-à-dire l'absorption qu'elle possède dans une série homologue : $A \cdot (CH_2)_n \cdot CH$, à partir du troisième terme, est généralement située dans l'ultraviolet moyen.

Parmi les causes susceptibles de modifier cette absorption « limite » il y a surtout lieu de considérer :

1° Les influences mutuelles ou « couplages » qui s'exercent entre les groupes fonctionnels présents à l'intérieur d'une molécule ;

2° Une variation dans les orbitales électroniques de certains des atomes qui forment la molécule (déformation des angles valentiels, relâchement des électrons de valence...).

L'interaction exercée dans une molécule par les chromophores présents dépend

de leurs distances respectives et de la direction de vibration de leurs oscillateurs électroniques. Lorsque ces chromophores sont liés directement, l'absorption « limite » de chacun d'eux peut, par suite de leur « couplage », se trouver modifiée à tel point que, dans le spectre de la molécule, on ne trouve plus aucune des bandes qui caractérisent cette absorption « limite ». On doit dès lors considérer le groupe formé par les chromophores liés les uns aux autres, comme un chromophore unique d'un degré de complexité plus élevé.

Comme l'effet de ce « couplage » se traduit, le plus souvent, par un déplacement de l'absorption vers le rouge, il devient évident que la présence, dans une molécule, de plusieurs chromophores simples qui, lorsqu'ils s'y trouvent isolés, ne communiquent à cette molécule qu'une absorption dans l'ultraviolet, peut, s'ils sont unis directement, provoquer l'apparition de la couleur visible. Les carbures éthyléniques, les aldéhydes et les cétones simples sont incolores dans le visible, alors que le glyoxal, le diacétyle, la benzoquinone... sont jaunes.

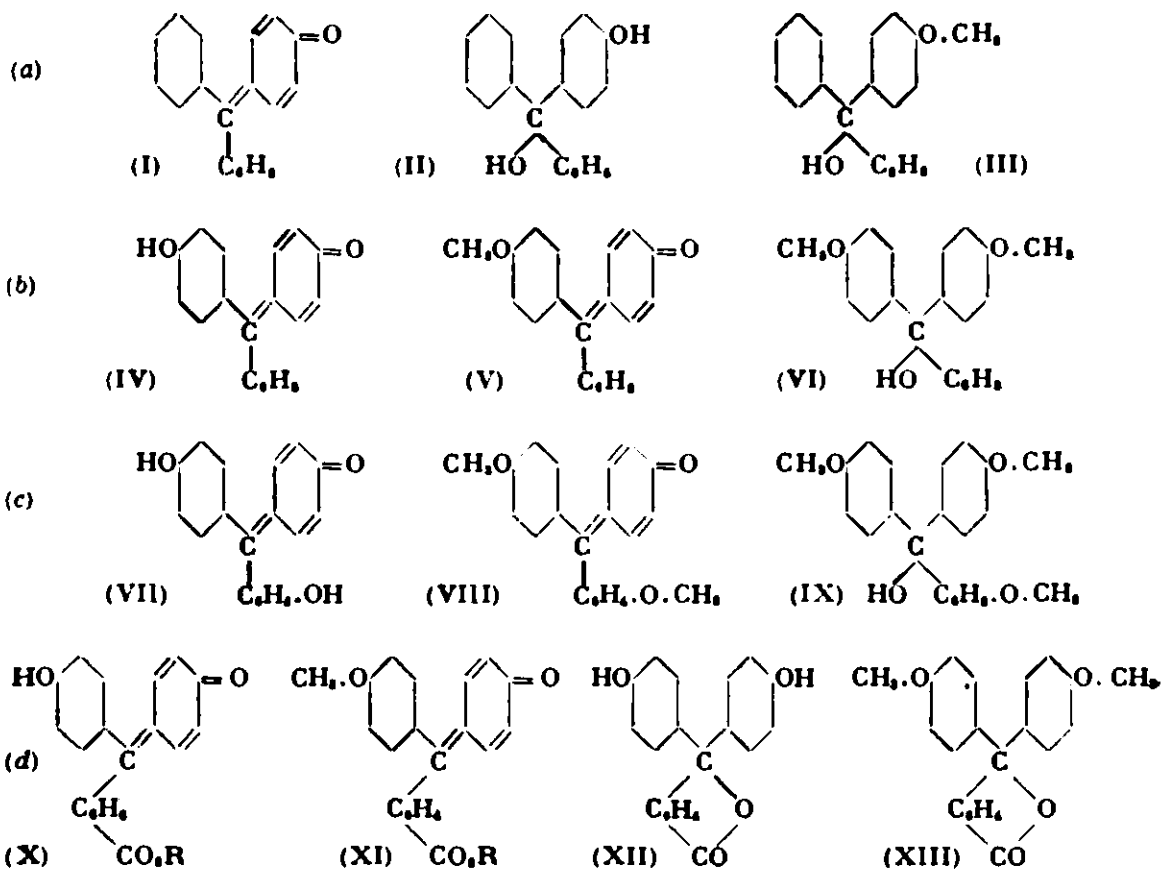
En ce qui concerne les variations d'absorption que j'ai été conduite à attribuer à des changements dans l'assemblage des électrons de valence, elles ont tout d'abord été observées lors de la transformation d'une chaîne ouverte en chaîne fermée. Par la suite, le changement d'absorption qui se produit lorsque, au voisinage immédiat d'un chromophore, on introduit des radicaux à chaînes très ramifiées, fut également attribué à une déformation des angles valentiels. Dans le premier cas cette déformation est imposée par la formation d'un cycle, dans le second cas elle peut être attribuée à la pression mécanique exercée par les chaînes ramifiées par suite du volume qu'elles occupent (1), (2), (3), (4), (5), (6).

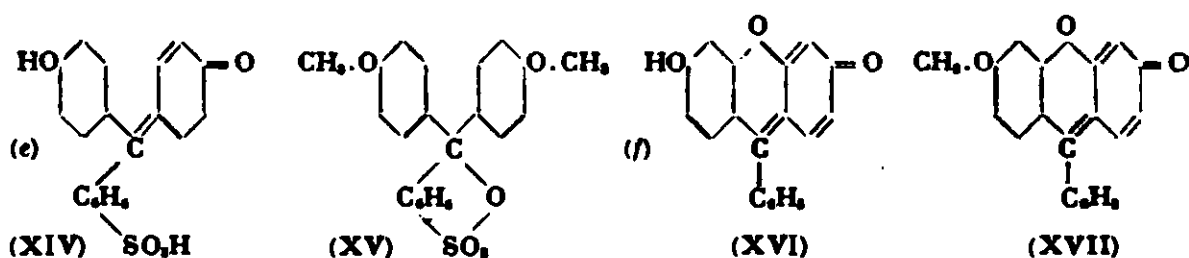
Par ailleurs, le comportement spectral de certains composés aromatiques disubstitués en ortho est très vraisemblablement dû au fait que l'influence électrostatique, qui s'exerce entre les substituants, a pour conséquence de modifier les angles de valence des atomes auxquels ces substituants se trouvent liés (7).

Substances étudiées.

L'étude des spectres d'absorption des dérivés du triphénylméthane a porté sur leurs combinaisons aminées et hydroxylées. Dans cet exposé, il ne sera question que de ce qui concerne les propriétés spectrales des dérivés hydroxylés.

Les substances étudiées appartiennent aux séries : de la fuchsonne (a), de la benzaurine (b), de l'aurine (c), de la phénolphthaléine (d), de la phénolsulfonephthaléine (e) et de la résorcinebenzéine (f).





Les mesures d'absorption ont été effectuées, pour chacun de ces composés, dans des conditions très variées de solvants et de concentration.

Enfin, M^{me} Guilmart a déterminé, à ma demande, les spectres de diffusion de quelques-unes de ces substances à l'état de poudre cristalline.

L'étude détaillée du comportement spectral de plusieurs termes des séries (a), (b), (d) et (e) a déjà été publiée. Les recherches qui ont été effectuées sur l'absorption des résorcinebenzéines (f), fluorescéines, éosines, érythrosines... ainsi que les mesures faites sur les solutions sulfuriques de tous ces composés feront l'objet de prochains mémoires.

Dans ce qui va suivre, je ne ferai état que des données strictement nécessaires pour discuter les relations entre la structure de ces corps et leurs spectres d'absorption.

Sur l'existence de trois formes colorées des dérivés hydroxylés du triphénylméthane.

L'ensemble des résultats obtenus par l'analyse spectrale de ces substances (8) (9) (10), a montré que :

1° Les composés (IV), (V), (VII), (X), (XI), (XIV), (XV), (XVI) et (XVII), ainsi que leurs dérivés bromés sont susceptibles d'exister sous trois formes colorées en lumière visible. Ces trois formes, qui ont été désignées par A, B, B' peuvent exister en milieu neutre. Elles sont transformables les unes en les autres réversiblement; leur équilibre dépend non seulement du solvant, de la concentration, du pH, mais aussi du nombre, de la nature et de la position des substituants sur les noyaux aromatiques. Il dépend également de la constitution de ces noyaux;

2° Ces mêmes corps peuvent, pour la plupart, fixer une molécule d'H₂O ou d'alcool pour donner les carbinols correspondants;

3° Parmi ces substances, celles qui possèdent un groupe acide libre en position ortho vis-à-vis du carbone central, se transforment dans certains solvants en la forme lactonique incolore.

Description des spectres des formes colorées.

Le spectre de la forme A des dérivés du triphénylméthane est constitué, dans la région visible, par une large bande de forte intensité et dont le maximum, situé à la limite de l'ultra-violet et du visible, varie de façon très notable suivant le milieu, les substituants présents sur les noyaux aromatiques et la nature de ces noyaux. Les courbes d'absorption de quelques solutions dans lesquelles les substances étudiées apparaissent sous la forme A à l'état sensiblement pur, sont tracées sur les figures 7 et 15.

Les spectres de B et de B' sont tout à fait différents de ceux de A (nombre, forme et position des bandes).

Par contre, les absorptions de ces deux formes se ressemblent beaucoup en ce qui concerne l'allure générale des bandes et leur nombre. Les spectres de l'une et de l'autre de ces tautomères sont constitués par trois bandes principales. Celle qui se trouve située vers les plus grandes longueurs d'onde est très intense et relativement étroite. La seconde, de plus faible intensité, est située dans l'ultra-violet proche du visible et la troisième se trouve dans l'ultra-violet moyen. La principale différence entre les spectres de B et de B' consiste en ce que les positions respectives des bandes ne sont pas les mêmes. De façon générale, la bande visible de B est déplacée vers le rouge par rapport à celle de B'. Dans l'ultraviolet on note également des différences très notables dans les positions des bandes. On trouvera sur les figures 8 et 16 les courbes de la forme B de quelques-unes des substances

Influence du milieu sur l'existence des formes colorées.

Afin de pouvoir discuter la structure de ces substances suivant leurs spectres il était nécessaire de connaître les conditions dans lesquelles chacune de ces formes apparaît dans les solutions des corps étudiés.

Les trois formes d'une même substance absorbent dans des régions spectrales très voisines et leurs bandes chevauchent partiellement les unes sur les autres. En sorte que si une solution contient un mélange de ces formes, on ne peut déceler, dans le spectre de la solution, les bandes des formes présentes que si chacune d'elles se trouve dans le mélange en quantités notables. Il en résulte que si, dans ce spectre, les bandes de l'une des formes, n'apparaissent pas, cela ne signifie pas forcément que cette forme n'est pas présente, mais seulement qu'elle s'y trouve en proportions trop faibles pour y être décelée par l'analyse spectrale.

Forme A. — Dans le benzène, le dioxan, l'éther, les composés qui ont un noyau quinonique (fuchsones, benzaurines, esters des phtaléines), possèdent le spectre de la forme A à l'état pur.

En solution dans H_2O , l'alcool, l'acide acétique très étendu, ces mêmes substances ont des spectres qui correspondent, suivant le milieu et les substituants sur les noyaux aromatiques, soit à A, soit à un mélange de A et de B ou encore de A et de B'. Ces mélanges contiennent souvent une certaine proportion de carbinol incolore qui prend naissance par fixation d' H_2O ou d'alcool sur la molécule étudiée.

Forme B. — En présence de $HONa$ ou de HOK , les combinaisons qui possèdent, en dehors du groupe quinonique, un hydroxyle phénolique libre prennent, le plus souvent, la forme B à l'état pur. Toutefois, dans certains cas, la présence d'une quantité plus ou moins importante de carbinol se manifeste par une diminution de l'intensité d'absorption. En milieu alcalin, les carbinols sont incolores dans le visible.

Ces mêmes composés et leurs éther-oxydes existent rarement dans l'eau ou dans l'alcool neutre uniquement sous la forme B; le plus souvent cette forme est en équilibre avec A. Si à une solution alcoolique des corps de la série du triphénylméthane on ajoute une petite quantité d'amine, l'équilibre entre les formes présentes est déplacé en faveur de B de façon parfois importante (voir fig. 18 les courbes dans l'alcool neutre d'absorption de la benzaurine (mélange de A et de carbinol) et de son éther oxyde (forme carbinol) et dans l'alcool contenant environ 1 0/0 de triéthylamine : mélange de carbinol de A et de B.

Aucune des substances étudiées n'apparaît sous la forme B à l'état pur quand elle est dissoute dans le benzène, l'éther, le dioxan, le chloroforme.

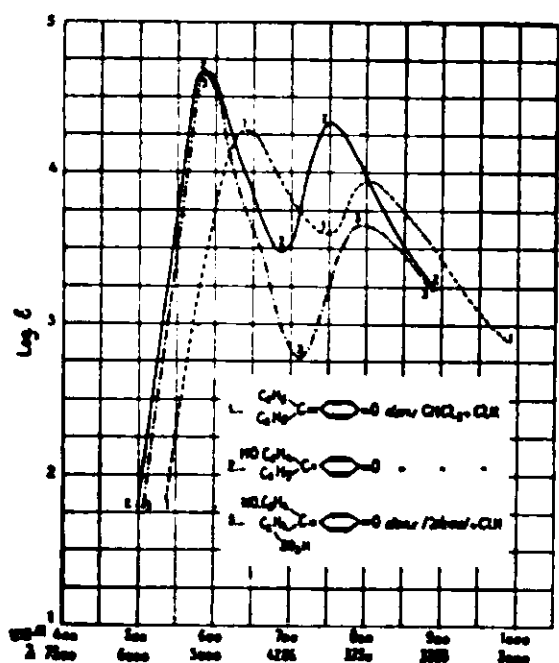


Fig. 19.

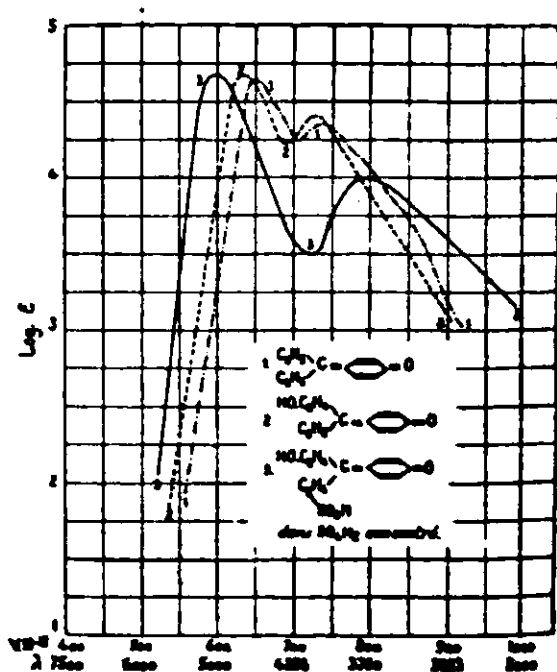


Fig. 20.

Forme B'. — La plupart des dérivés hydroxylés du triphénylméthane et du phénylaxanthène (sauf les dérivés bromés) prennent la forme B' quand on les dissout dans l'eau, l'alcool et le chloroforme en présence d'une petite quantité de ClH ou encore dans le tétrachloréthane (qui libère toujours des traces de ClH). Les courbes

d'absorption des solutions légèrement chlorhydriques de la fuchsonne, de la benzaurine et de la phénolsulfonephthaléine sont données sur la figure 19, celles de la benzaurine, de son éther méthylique et du di-*p*-méthoxytriphenylcarbinol sont tracées sur la figure 21, et enfin, les courbes de l'aurine de son diéther méthylique et du trianisylcarbinol se trouvent sur la figure 23.

Dans SO_3H_2 concentré tous ces composés ont, en ce qui concerne l'allure générale des bandes et leurs intensités d'absorption, des spectres très voisins de ceux qu'ils possèdent dans l'acide chlorhydrique étendu. Toutefois les positions respectives des bandes d'une même substance peuvent, suivant la constitution de cette substance, varier de façon très notable quand on change de milieu, ainsi qu'on peut le constater en comparant les courbes qui sont tracées sur les figures 21, 23, 25, à celles des mêmes composés dans SO_3H_2 concentré et qui se trouvent respectivement sur les figures 20, 22 et 24.

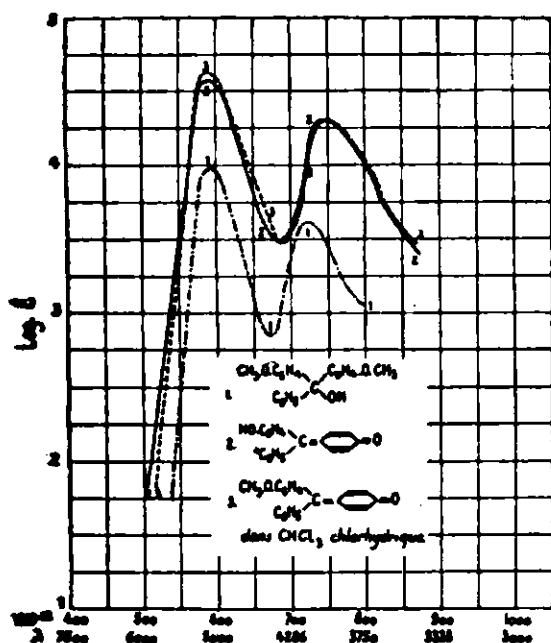


Fig. 21.

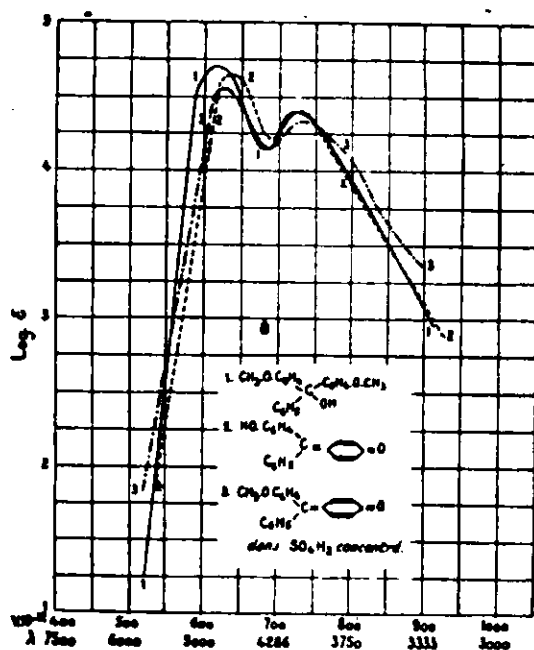


Fig. 22.

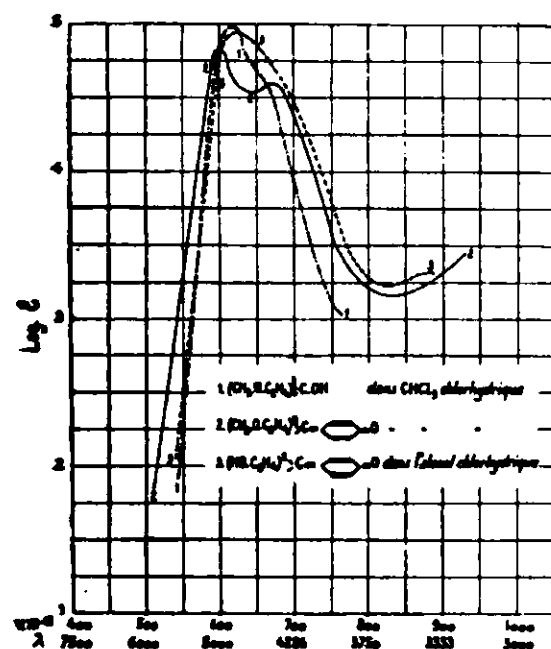


Fig. 23.

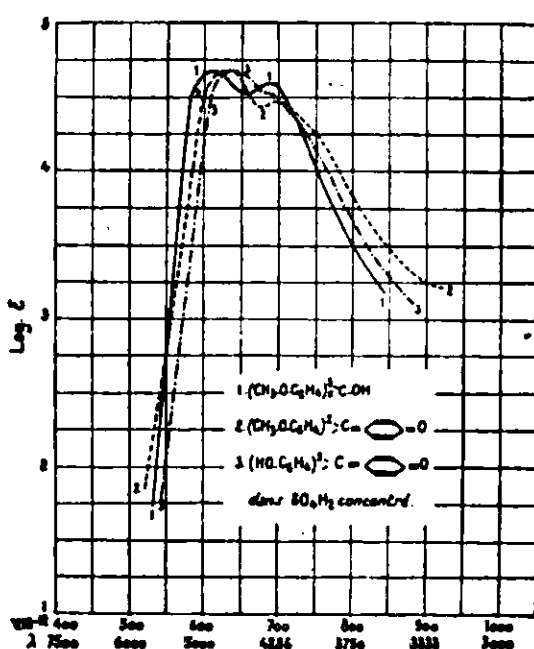


Fig. 24.

Cette variation d'absorption pouvait être attribuée soit à la nature du solvant, soit encore à une modification de structure de la molécule. Il était en effet possible de concevoir, par exemple, que, dans les acides étendus, le noyau quinonique

reste inaltéré alors que, dans SO_3H_2 , la fixation d'une molécule d'acide le transforme en noyau benzénique. L'étude spectrale des éther-oxydes phénoliques des triarylcabinols (qui ne peuvent avoir la forme quinonique) permet d'écarter cette dernière hypothèse et de penser que le changement d'absorption des solutions acides est dû à la nature du solvant.

La variation d'absorption qui se manifeste dans le cas des hydroxyfuchsones et de leurs éther-oxydes, quand on passe de leurs solutions chlorhydriques diluées à leurs solutions sulfuriques, est en effet tout à fait semblable à celle qui se produit avec les solutions des éther-oxydes phénoliques des carbinols dans lesquels les noyaux ne peuvent changer de structure.

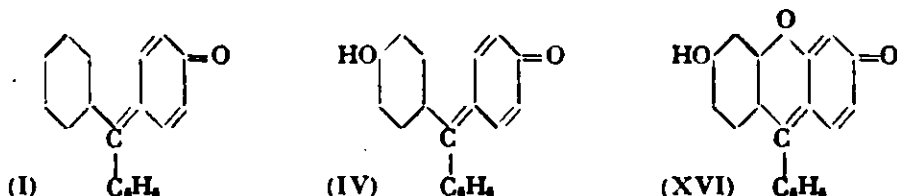
Il est à remarquer que dans la série du triphénylméthane la présence simultanée, dans une solution, des deux formes B et B' n'a pu être mise en évidence par l'analyse spectrale. Si l'on acidifie, même légèrement, une solution neutre qui, d'après son spectre contient une certaine proportion de B, cette forme disparaît le plus souvent et se trouve remplacée par B', par A ou encore par le carbinol incolore correspondant. De même, si en milieu neutre, une substance se trouve sous la forme B' il suffit d'alcaliniser, même légèrement la solution, pour déplacer l'équilibre en faveur de B ou de la forme incolore du carbinol.

Par contre, dans les spectres de solutions neutres (alcool, éther, dioxan) des corps de la série du xanthène, les bandes caractéristiques de chacune des formes A, B, B', apparaissent.

Hypothèses concernant la nature de l'isomérisie des formes A, B, B'

Après avoir établi que les benzaurines, les phtaléines et les dérivés du xanthène peuvent exister sous trois formes colorées, décrit leurs spectres et précisé les conditions dans lesquelles elles apparaissent en solution, il reste à discuter quelles sont les structures qu'on peut leur attribuer d'après leurs propriétés spectrales. Pour des raisons qui ont été exposées plus haut, il semble bien que l'hypothèse d'après laquelle deux de ces formes seraient des polymères de la troisième n'est pas à retenir.

Si l'on examine les formules de la fuchson (I), de la benzaurine (IV) et de la résorcine benzéine (XVI) qui constituent les termes les plus simples dont dérivent les colorants hydroxylés du triphénylméthane et du phénylxanthène, on constate qu'aucune d'elles ne laisse prévoir l'existence d'isomères dans le sens que l'on donne ordinairement à ce mot.



Il en résulte que la nature de l'isomérisie entre les trois formes ne rentre dans aucun des cas envisagés jusqu'ici.

Pour expliquer l'apparition de la couleur visible dans de tels composés, on pouvait concevoir :

1° Un « couplage » entre les chromophores simples présents dans la molécule lorsqu'ils sont liés directement, comme c'est le cas dans un noyau quinonique (la benzoquinone est jaune);

2° Une interaction entre le noyau quinonique et le noyau phénolique donnant naissance à un groupe quinhydronique intramoléculaire;

3° Une modification des orbites électroniques du carbone central (déformation des angles valentiels, relâchement d'un électron de valence...);

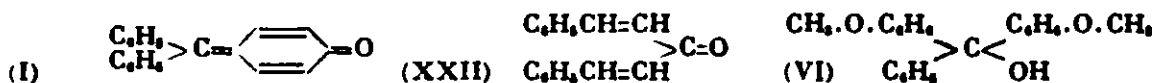
4° La superposition des deux phénomènes précédents (formation d'un groupe quinhydronique intramoléculaire provoquant une déformation du système électronique du carbone central).

Ces diverses hypothèses furent soumises au contrôle expérimental. Je résumerai les résultats obtenus au cours de ces recherches, résultats qui ont permis de préciser la structure des trois formes A, B et B'.

Structure de la forme A.

Si, selon la première hypothèse, le chromophore principal de l'une des formes de la benzaurine et de ses dérivés est constitué par le noyau quinolde, l'absorption de cette forme doit être semblable à celle de molécules possédant soit le même noyau comme la fuchson (I), soit encore un chromophore complexe formé

des mêmes groupes d'atomes que ceux qui constituent le noyau quinolde comme c'est sensiblement le cas pour la benzylidène-acétone (XXII).



Par contre, la transformation du noyau quinonique en noyau phénolique, doit enlever toute possibilité d'existence à la forme considérée puisque le chromophore est transformé.

L'expérience a montré que, pour ce qui concerne la forme A, cette hypothèse se trouve vérifiée. En effet d'une part le spectre de cette forme est sensiblement le même que celui de la fuchsonne et de la naphtofuchsonne (compte tenu de la nature des noyaux); l'influence exercée par la fonction phénol de la benzaurine se traduit, comme c'est normal, par un simple déplacement des bandes vers le rouge sans que la forme de ces bandes soit modifiée de façon notable. D'autre part, l'allure générale du spectre de la benzylidène-acétone est sensiblement la même que celui de A (voir fig. 15).

Par ailleurs si l'on transforme le noyau quinonique de la benzaurine en noyau phénolique par addition de H₂O puis que l'on éthérifie les deux fonctions phénoliques afin d'empêcher la formation d'un groupe quinonique, ce qui conduit au di-*p*-méthoxytriphenylcarbinol (VI), on constate que la disparition du groupe quinonique a supprimé les possibilités d'existence de A. Tous les essais faits en vue de déceler cette forme par l'analyse spectrale dans les solutions d'un tel éther ont en effet échoué.

En définitive, l'hypothèse d'après laquelle l'apparition de la couleur visible de l'une des formes que peuvent prendre les dérivés hydroxylés du triphénylméthane est due au « couplage » qui s'exerce entre les chromophores simples qui constituent le groupe quinonique se vérifie dans le cas de A. Il s'en suit que les substances qui se trouvent sous cette forme peuvent être représentées par la formule quinolde qui leur est ordinairement attribuée.

Structure des formes B et B'.

Ayant ainsi établi les formules des corps qui, d'après leurs spectres, possèdent la forme désignée par A, il reste à discuter les structures de B et B'.

Dans l'hypothèse où l'apparition de ces deux formes est liée à la formation d'un groupe quinhydronique intramoléculaire, la transformation ou l'élimination de l'une des fonctions qui entrent dans la constitution de ce groupe doit avoir pour conséquence de modifier, ou de supprimer, le « couplage » entre les fonctions présentes et par suite de changer à la fois l'absorption de la molécule et les possibilités d'existence de B et de B'.

C'est ainsi que le remplacement du noyau quinonique par un noyau benzénique doit enlever toute possibilité d'existence à B et à B' puisque, dans ce cas, la molécule ne peut prendre la structure mériquinolde.

Par contre, l'élimination de la fonction phénol ou sa transformation en éther-oxyde n'entraîne pas nécessairement la suppression du groupe quinhydronique car on sait, par exemple, que la benzoquinone donne des quinhydrones non seulement avec les phénols et leurs éther-oxydes mais aussi avec des carbures aromatiques. Cependant, comme de telles combinaisons ont des stabilités différentes, suivant la nature des substituants présents sur les noyaux aromatiques, la transformation ou la suppression de l'OH phénolique doit avoir comme conséquence un changement dans la stabilité de B et de B' et dans leurs absorptions.

Si, selon la seconde hypothèse, l'apparition des deux formes est seulement liée à un dispositif particulier des orbitales électroniques du carbone central, de telle sorte que ce carbone constitue le chromophore principal de la molécule, il était à penser que tous les changements que l'on peut faire subir aux noyaux aromatiques (introduction de substituants, transformation de la nature des noyaux...) ne doivent provoquer que des variations dans la stabilité des diverses formes et dans la position de leurs bandes d'absorption sans que l'allure générale de ces bandes se trouve modifiée de façon importante.

Afin de soumettre ces diverses conceptions au contrôle expérimental, il convenait de chercher quels sont les groupes d'atomes dont la présence est indispensable à l'existence de B et de B', en précisant les possibilités d'isomérisation des molécules dans lesquelles les chromophores (ou fonctions) qui sont présents dans ces formes ont été soit modifiés soit supprimés.

A cette fin, j'ai étudié, par l'analyse spectrale, les possibilités de métamorphoses :
1° Des éther-oxydes des hydroxyfuchsones dans lesquels la fonction phénol est seule modifiée);

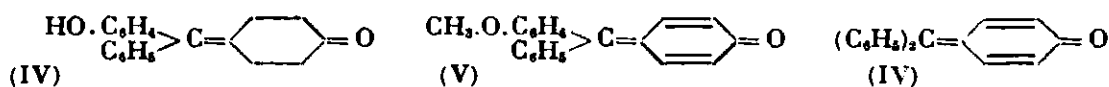
2° Des fuchsones (corps qui ne contiennent d'autres fonctions que celles qui entrent dans la constitution du groupe quinonique);

3° Des éther-oxydes des hydroxytriarylcannabinols (qui ne possèdent ni groupe quinonique ni fonction phénol libre);

4° Du triphénylcannabinol (molécule dans laquelle le carbone central seul possède un hydroxyle libre);

5° Du triphénylméthane qui ne contient aucune fonction.

C'est ainsi par exemple que, pour ce qui concerne la benzaurine (IV), le comportement spectral de ce composé a été comparé successivement à celui : de son éther-oxyde (V), de la fuchsonne (IV), du di-*p*-méthoxytriphénylcannabinol (VII), du triphénylcannabinol (XXIII) et du triphénylméthane (XXIV).



Possibilités de métamorphoses des benzaurines et phtaléines.

I. — Éther-oxydes phénoliques.

En milieu neutre. — Dans le dioxan, le benzène, l'éther et le chloroforme, les spectres de ces éthers correspondent, comme ceux de leurs combinaisons libres, à celui de la forme A sensiblement pure. Sous cette forme, la différence d'absorption entre un composé phénolique et son éther-oxyde est tout à fait semblable à celle que l'on observe dans le cas des phénols simples : l'éthérification de la fonction phénol provoque un léger effet hypsochrome.

Suivant la série à laquelle appartiennent ces éthers, ils se trouvent dans l'alcool neutre soit uniquement sous la forme A (tétrabromophénolsulfonephtaléine, fig. 7) soit en équilibre sous les deux formes A et B (éthers de la tétrabromobenzaurine, de la résorcine-benzéine, diéther quinoïde de la fluorescéine), soit enfin sous les deux formes A et carbinolique incolore (diéther de l'aurine), soit enfin sous la forme carbinolique incolore.

Si, dans la série du triphénylméthane, on passe d'un composé phénolique libre, qui dans l'alcool prend la forme B, à la solution de son éther oxyde dans le même solvant, on constate que l'équilibre se déplace en faveur de A, comme on peut le voir sur les figures 25 et 26 qui contiennent respectivement les courbes d'absorption de la tétrabromobenzaurine et de son éther-oxyde, et celles de l'ester de la tétrabromobenzaurine et de son éther-oxyde.

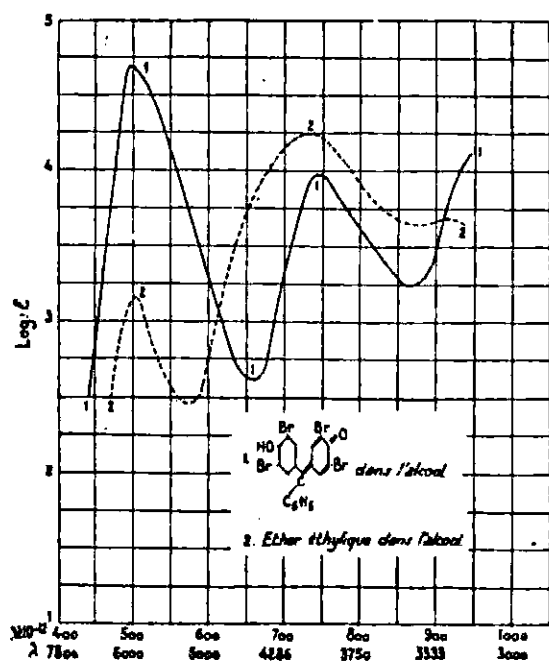


Fig. 25.

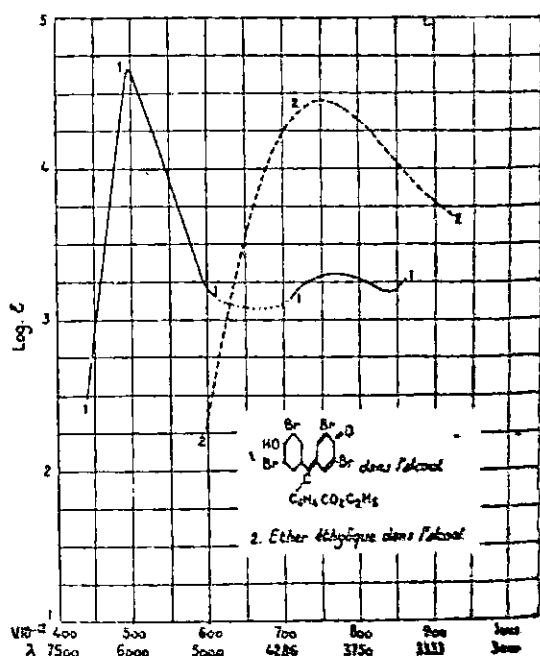


Fig. 26.

Par contre, dans la série du phénylloxanthène, les proportions respectives dans lesquelles les formes A et B sont présentes en solution alcoolique sont sensiblement les mêmes pour un dérivé phénolique et pour son éther-oxyde.

La variété B' n'a pu être décelée avec certitude dans les solutions rigoureusement neutres des éther-oxydes quinoldes que dans la série du phénylloxanthène.

En solution acide, tous les éther-oxydes des hydroxyfuchsones étudiés (exception faite pour les dérivés bromés), ont dans l'eau, l'alcool, le chloroforme légèrement chlorhydriques ainsi que dans le tétrachloréthane (toujours légèrement acide) des spectres qui correspondent à celui de B' (voir les fig. 21 et 23). Enfin dans SO_3H_2 , tous ces composés y compris les dérivés bromés prennent la forme B'.

En milieu basique, suivant la nature de la base et suivant la constitution des noyaux aromatiques, le comportement de ces éther-oxydes est assez différent. Dans l'eau et dans l'alcool, en présence de HONa ou de HOK , les dérivés du triphénylméthane sont rapidement transformés en carbinols incolores ou bien subissent une rupture de leurs molécules.

Si l'on rend la solution basique au moyen d'une amine, l'équilibre entre les formes colorées est déplacé en faveur de B, comme dans le cas des dérivés phénoliques libres (voir les courbes tracées sur la fig. 18). Ces phénomènes ne se manifestent pas d'une façon sensible dans la série du phénylloxanthène.

En définitive : les éther-oxydes quinoldes peuvent prendre les mêmes formes que les combinaisons dans lesquelles la fonction phénol est libre. Toutefois, en milieu rigoureusement neutre, l'existence de B' n'a pu être observée que dans la série du phénylloxanthène. Dans les dérivés du triphénylméthane l'équilibre entre les formes A et B est déplacé en faveur de A quand on passe de la solution d'un composé phénolique à celle de son éther-oxyde.

L'éthérification de la fonction phénol d'une hydroxyfuchsonne ne modifie pas de façon sensible l'absorption des formes A, B et B', mais elle diminue les possibilités d'existence de B et de B'.

II. — Fuchsones.

Dans ces combinaisons, seul le noyau quinonique contient une fonction oxygénée. Les mesures d'absorption effectuées sur la fuchsonne, la naphtofuchsonne et l'antrafuchsonne, montrent que, en milieu neutre, ces substances se trouvent uniquement sous la forme A.

En solution dans ClH dilué et dans SO_3H_2 concentré, elles sont comme les éther-oxydes phénoliques sous la forme B'.

Il n'a pas été possible de mettre en évidence l'existence de la forme B pour aucune des substances étudiées. En milieux basiques, dans lesquels les dérivés hydroxylés prennent cette forme, elles se transforment en carbinols incolores.

En résumé, l'élimination dans les dérivés hydroxylés du triphénylméthane de toute fonction, en dehors du noyau quinonique, semble entraîner la disparition de la forme B.

III. — Éther-oxydes phénoliques des hydroxytriphénylcarbinols.

En solutions rigoureusement neutres, fraîchement préparées, ces éther-oxydes sont incolores ou très peu colorés. Leurs absorptions correspondent alors, en ce qui concerne la position et l'intensité d'absorption de la bande la plus proche du visible, à la superposition des spectres de trois molécules dont chacune est constituée par un des noyaux aromatiques lié à un groupe CH_2 . C'est ainsi que le spectre du trianisylcarbinol est très voisin de celui de trois molécules de *p*-méthoxytoluène. Ceci est en accord avec les formules qui sont ordinairement attribuées à ces carbinols. En effet, dans ces substances, les noyaux aromatiques étant liés à un carbone méthanique, l'influence mutuelle qu'ils exercent est relativement faible en sorte que leurs absorptions « limites » se trouvent peu modifiées dans la région des grandes longueurs d'onde.

Dissous dans le tétrachloréthane, qui libère toujours des traces d'acide, dans le chloroforme légèrement chlorhydrique, dans CH_3COOH , ces éthers peuvent, suivant leur constitution, être soit seulement sous la forme B', soit en équilibre sous cette forme et la variété incolore. Enfin, dans SO_3H_2 concentré ils prennent tous la forme B'.

Pour une substance déterminée, dans les acides étendus, l'équilibre entre la forme colorée et la forme incolore est déplacé en faveur de B' à mesure que le milieu est rendu plus acide et, pour un milieu acide donné, lorsque le nombre des fonctions éther-oxyde augmente.

En résumé, ces substances semblent exister sous une seule forme colorée en lumière visible, forme B' qui apparaît seulement en milieu acide, et sous une forme incolore.

IV. — *Triarylcannabinols et triarylméthanes.*

Dans ces deux séries, seuls les premiers termes ont été étudiés. Les possibilités de métamorphoses de ces substances sont sensiblement les mêmes que celles des méthoxytriarylcannabinols, mais la forme colorée n'apparaît que dans les acides concentrés. Le spectre de cette forme rappelle tout à fait celui de la forme B' des hydroxyfuchsones et des hydroxytriphenylcannabinols.

Les faits qui viennent d'être exposés permettent d'énoncer les conclusions suivantes : tous les dérivés du triphenylméthane peuvent exister sous la forme B' quelles que soient la constitution des noyaux aromatiques et la nature des substituants fixés sur ces noyaux, alors que l'apparition de la forme B semble liée à la présence dans la molécule, d'un groupe quinonique et d'une fonction phénol ou éther phénolique.

Il y a également lieu d'insister sur le fait que, dans la série du triphenylméthane la présence de ces deux formes n'a pu être mise en évidence dans les solvants tels que l'éther, le benzène et le dioxane anhydres.

Ayant ainsi précisé les possibilités de métamorphoses des dérivés hydroxylés du triphenylméthane suivant le nombre et la nature des fonctions présentes dans la molécule et suivant le milieu, il reste à discuter quelles sont les formules que l'on peut attribuer aux deux formes B et B' d'après leurs spectres d'absorption.

Structure de B'.

Si l'on examine les spectres de tous les composés d'une même série qui se trouvent sous la forme B', on voit que, dans un milieu donné (ClH étendu, SO_3H , concentré), ils sont tout à fait voisins si l'on tient compte de la variation d'absorption entre un composé phénolique et son éther-oxyde.

C'est ainsi que la fuchsonne, le cannabinol qui en dérive et l'éther phénolique de ce cannabinol, ont sensiblement le même spectre (voir fig. 27). De même la benzaurine, son éther-oxyde et le di-*p*-méthoxytriphenylcannabinol ont des spectres semblables soit dans ClH dilué (l'intensité d'absorption du cannabinol est plus faible par suite de la présence dans ce milieu d'une forte proportion de la forme incolore) (fig. 21) soit dans SO_3H (fig. 22). De même encore, l'aurine, la diméthylaurine, le trianisylcannabinol ont des spectres voisins quand on les dissout dans les acides étendus (fig. 23) et dans SO_3H (fig. 24).

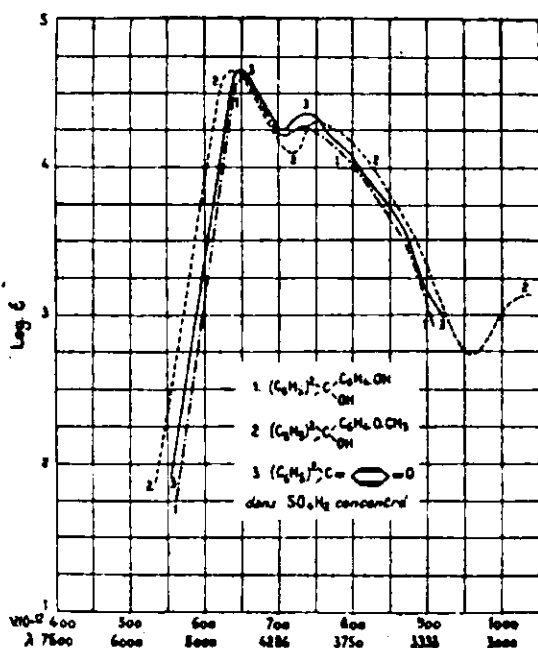


Fig. 27.

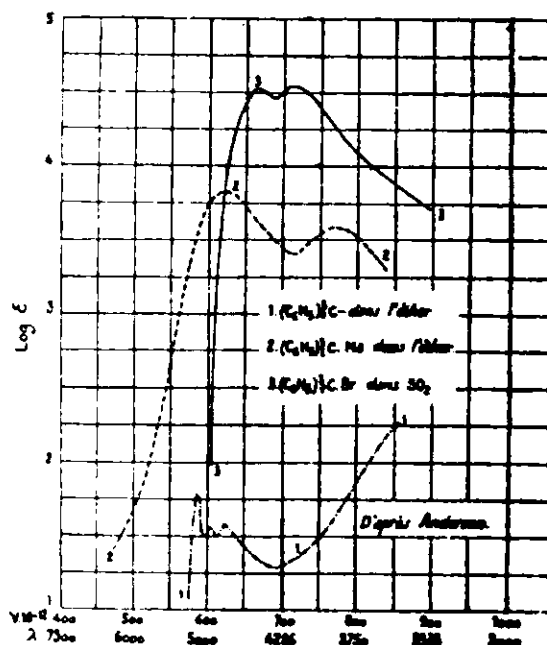
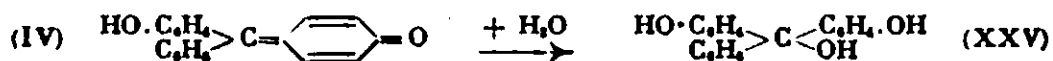


Fig. 28.

A cette analogie d'absorption doit correspondre une identité de structure. Comme les noyaux aromatiques des mono-, di- et tri-*p*-méthoxytriphenylcannabinols (III, VI, IX) ne peuvent avoir que la structure benzénique, on est conduit à penser que tous les composés qui, d'après leurs spectres, ont la forme B' ne

possèdent pas de groupe quinoïde dans leur molécule et que, par suite, ce sont des carbinols. D'après cela, la forme B' de la benzaurine (IV) devrait être représentée par la formule du di-*p*-hydroxytriphenylcarbinol (XXV).

La formation de ce carbinol s'explique aisément si l'on admet que, en solution, la benzaurine fixe une molécule d'H₂O (ou d'alcool ou encore d'acide) pour donner le carbinol correspondant (son éther-oxyde ou son sel), selon :



Enfin les spectres des solutions sulfuriques du triphenylcarbinol qui ne possède plus aucune fonction sur les noyaux aromatiques, correspondent également à celui de la forme B'. Ils sont en effet constitués par deux bandes qui ont exactement la même allure que celles qui forment le spectre de la variété colorée des méthoxytriphenylcarbinols. L'introduction sur le triphenylcarbinol de trois groupes méthoxy en para provoque en effet un déplacement des bandes vers les grandes longueurs d'onde et une augmentation de l'intensité d'absorption sans que la forme de ces bandes subisse de changement appréciable, ce qui correspond à l'effet normal d'une telle substitution.

Il semble dès lors raisonnable d'admettre que les formes colorées du triphenylcarbinol, des *p*-méthoxytriphenylcarbinols, de la forme B' des benzaurines, des phthaléines, ayant des spectres tout à fait semblables ont la même structure et que l'apparition de la couleur dans toutes ces molécules est due à une même cause.

Or, en ce qui concerne le triphenylcarbinol, la différence d'absorption entre la forme colorée et la forme incolore dans le visible ne peut, semble-t-il, s'expliquer que par une variation dans l'état intérieur du carbone central, c'est-à-dire par une modification dans les orbitales des électrons de valence de cet atome.

Structure de la forme B.

D'après les résultats obtenus au cours de ces recherches, il apparaît que les combinaisons hydroxylées du triphenylméthane ne prennent la forme B que si leur molécule possède à la fois un groupe quinoïde et une fonction phénol ou dérivée.

En effet le spectre de B n'a pu jusqu'ici être décelé dans ceux des solutions de fuchsone, de dibromofuchsone, de naphtofuchsone... qui ne contiennent aucune fonction en dehors de celles qui constituent le noyau quinonique. De même cette forme n'apparaît dans aucune solution des éthers phénoliques des carbinols. On est ainsi conduit à penser que les substances qui se trouvent sous la forme B ont la structure quinoïde.

Par ailleurs, il a été établi plus haut que, sous la forme A, les benzaurines, les phthaléines... peuvent être également représentées par la formule quinonique. Il s'ensuit que A et B doivent posséder la même architecture en ce qui concerne l'enchaînement des atomes dans la molécule. Dans le cas de la benzaurine, par exemple, les deux formes A et B doivent être représentées par la même formule (IV), laquelle cependant ne permet d'envisager aucune isomérisie.

Ceci conduit à admettre que la variation de structure entre A et B est la même que celle qui a été envisagée entre la forme incolore (C) des triarylcabinols et leur forme colorée B', à savoir une différence dans l'assemblage électronique du carbone central.

Par ailleurs, comme la grande ressemblance qui existe entre les spectres de B et de B' doit faire admettre à une parenté de structure, il est permis de supposer que le dispositif électronique du carbone central est le même pour les deux formes. Dans cette hypothèse, le déplacement de l'absorption vers le rouge quand on passe de B' à B correspond au remplacement d'un noyau benzénique par un noyau quinonique, ce qui est conforme à ce que l'on pouvait prévoir d'après ce que l'on connaît des relations entre la structure des corps organiques et leur absorption.

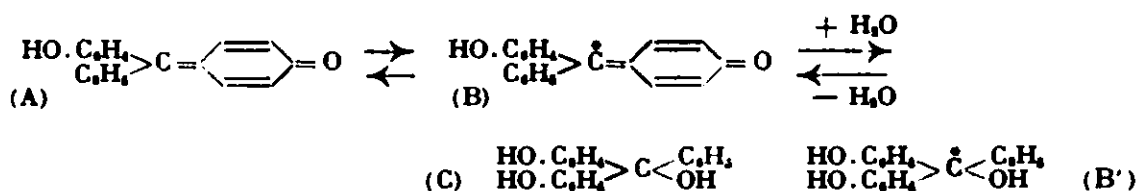
En définitive : les résultats de l'analyse spectrale conduisent à représenter les deux formes A et B des benzaurines et des phthaléines par la même formule quinonique. La différence de structure entre ces deux formes étant attribuable au fait que la structure électronique du carbone central n'est pas la même pour chacune de ces formes.

De même, les triarylcabinols incolores et leur forme colorée doivent être représentés par la même formule, en admettant que leur isomérisie tient à une différence dans les orbitales électroniques du carbone central.

La question se pose alors de représenter dans chaque cas les deux isomères par des formules qui permettent de les différencier. En fait cette question ne soulève aucune difficulté sérieuse. Il suffit en effet de désigner, par un signe distinctif tel

un astérisque, le carbone dont on admet une déformation des orbitales électroniques.

En adoptant cette convention, tous les équilibres observés entre les diverses formes de la benzaurine peuvent être représentés par le schéma :



Il semble bien difficile, dans l'état actuel de nos connaissances concernant le dispositif électronique des atomes dans les corps organiques à structure compliquée de faire des hypothèses aisément contrôlables sur les déformations possibles de ce dispositif.

Toutefois, je crois raisonnable de penser que le carbone central de la forme incolore du triphénylméthane et des triarylcabinols ainsi que celui de la forme A des fuchsones et des hydroxyfuchsones possède la même structure électronique que le carbone des corps de la série grasse. L'absorption de ces deux formes correspond en effet à celle que l'on pouvait prévoir d'après les formules qui leur sont attribuées. Par contre, la couleur des formes B et B' ne peut être expliquée par ces formules.

Dès lors, on peut se demander si la structure électronique du carbone central de la forme A et des triarylcabinols incolores ne serait pas celle que cet atome possède dans le diamant alors qu'il aurait celle du graphite (lui-même coloré) dans B et dans B'.

A l'appui de cette hypothèse on peut invoquer les arguments suivants :

1° On sait, d'après l'étude de la structure cristalline par les rayons X, que, dans le diamant, chaque carbone est situé au centre d'un tétraèdre régulier dont les sommets sont occupés par 4 autres carbones. Les valences issues de chaque atome font entre elles des angles de $109^{\circ}28'$ et la distance entre 2 atomes liés directement est de 1,54 Å. La liaison C-C dans le diamant présente le même caractère que dans les composés organiques de la série grasse (aliphatique et cyclanique).

L'étude du graphite a montré que ses cristaux sont formés de feuillets élémentaires séparés les uns des autres par la distance de 1,40 Å. Dans ces feuillets, les atomes sont répartis aux sommets d'hexagones réguliers, plans. La distance entre 2 atomes voisins est de 1,42 Å ; *chacun d'eux est seulement lié à trois autres carbones* par des valences situées dans un même plan et qui font entre elles des angles de 120° . Il n'a pas été possible de préciser ce que devient le quatrième électron. Tous ces caractères se retrouvent dans les carbones des composés aromatiques (hexaméthylbenzène, naphthalène...) en sorte que le graphite est considéré comme le prototype des composés aromatiques.

Sur les figures 29 et 30 sont reproduits les modèles des molécules de diamant et de graphite d'après les spectres de rayons X donnés par Mauguin (43) dans son très intéressant article du *Traité de Grignard* (44).

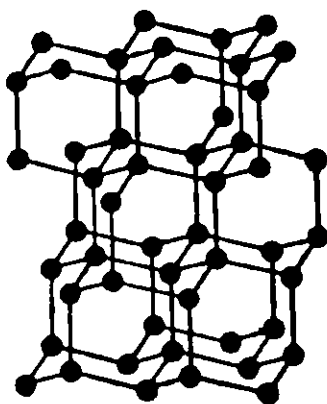


Fig. 29.

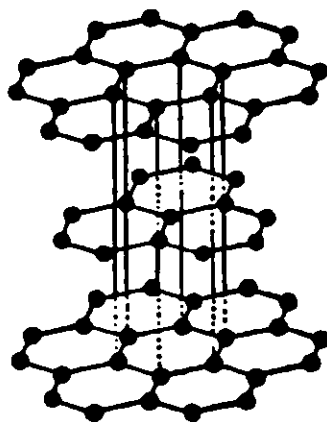


Fig. 30.

2° G. Allard (12) a déjà émis l'hypothèse d'une telle structure pour le carbone éthylénique.

Après avoir mis en évidence que la liaison entre un carbone forménique et un carbone éthylénique étant le siège d'un moment électrique, les fonctions d'onde de ces deux atomes doivent être différentes, et montré que le carbone éthylénique

ne peut se trouver sous forme d'ion, et par suite être trivalent du point de vue homopolaire, il a exposé comment il est possible d'attribuer des fonctions d'onde différentes à ces deux carbones.

S'appuyant sur la théorie des valences dirigées de Pauling, il établit que l'on peut attribuer au carbone éthylénique trois fonctions d'onde représentant trois valences situées dans un même plan et faisant entre elles des angles de 120°, la quatrième beaucoup plus faible, étant normale aux trois autres.

Le schéma ainsi proposé pour le carbone éthylénique correspond sensiblement à celui qui a été attribué au graphite d'après son analyse cristalline par les rayons X.

3° L'étude de l'absorption du triphénylméthyle, de son dérivé sodé et de son bromure, effectuée par Anderson (45) (fig. 28) montre que ces substances absorbent dans les mêmes régions spectrales et que l'allure générale de leurs spectres est assez semblable. En ce qui concerne l'intensité d'absorption du radical libre, il faut tenir compte que la solution éthérée contient une très forte proportion d'hexaphénylthane incolore. Enfin, il est intéressant de remarquer que le spectre du bromure de triphénylméthyle correspond à celui de la forme B' et que la différence d'absorption entre ce bromure et le dérivé sodé est analogue à celle qui existe entre les formes B et B' des benzaurines et des phthaléines, compte tenu de la présence des hydroxyles sur les noyaux aromatiques.

Il est évident que le carbone central du triphénylméthyle, de ses dérivés bromé et sodé constitue le chromophore principal de chacune de ces substances. Par suite, le fait qu'elles absorbent sensiblement dans la même région conduit à penser que la structure électronique de ce carbone doit varier très peu quand on passe de l'une de ces substances à l'autre.

D'autre part, comme dans le cas du graphite, le carbone central du triphénylméthyle ne se trouve lié directement qu'à trois atomes de carbone et l'on ne connaît pas le sort de son quatrième électron de valence. Il semble dès lors raisonnable d'admettre que le carbone central du triphénylméthyle et des formes colorées dérivées de ce radical, a le même état intérieur que le graphite.

- (1) H. ARMSTRONG, *Proc. Chem. Soc.*, 1888, p. 27. — (2) R. NIETZKI, *Organische Farbstoffe*, Sprenger, Berlin, 1888. — (3) A. BAEYER, *Lieb. Ann.*, 1907, **354**, 152. — (4) R. MEYER et O. FISCHER, *Ber.*, 1913, **45**, 70. — (5) W. SCHLENK, *Lieb. Ann.*, 1909, **388**, 293. — (6) W. OSTWALD, *Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie*, 1894, p. 104. — (7) J. STIEGLITZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1903, **25**, 112. — (8) A. HANTZSCH, *Ber.*, 1906, **39**, 1090. — (9) A. BAEYER et V. VILLIGER, *Ber.*, 1902, **35**, 1754 et 3013; 1903, **36**, 2774; 1904, **37**, 597, 1183, 2848 et 3191; A. BAEYER, *Ber.*, 1905, **38**, 569 et 1156; 1907, **40**, 3083; 1909, **42**, 2624. — (10) A. HANTZSCH, *Ber.*, 1921, **54**, 2620. — (11) M. GOMBERG, *Ber.*, 1907, **40**, 1847. — (12) J. F. NORRIS, *Amer. Chem. J.*, 1901, **25**, 117. — (13) F. KEHRMANN et F. WENZEL, *Ber.*, 1901, **34**, 3815. — (14) F. KEHRMANN, *Ber.*, 1918, **51**, 468. — (15) GOMBERG, *Ber.*, 1907, **40**, 1847. — (16) A. BAEYER, *Ber.*, 1907, **40**, 3083. — (17) W. SCHLENK et E. MARCUS, *Ber.*, 1914, **47**, 1644. — (18) A. HANTZSCH, *Ber.*, 1921, **54**, 2569. — (19) K. H. MEYER, *Ber.*, 1908, **41**, 2576. — (20) C. L. JACKSON et G. CENSLAGER, *Ber.*, 1895, **28**, 2676. — (21) T. POSNER, *Lieb. Ann.*, 1904, **338**, 85. — (22) R. WILLSTATTER et J. PICCARD, *Ber.*, 1908, **41**, 1458. — (23) P. PFEIFFER, *Lieb. Ann.*, 1910, **370**, 99 et **376**, 285; 1911, **388**, 92; 1914, **404**, 1; 1918, **412**, 232. — (24) H. E. FIERZ et KÜCHLIN, *Helv. Chim. Acta*, 1918, **1**, 210. — (25) A. HANTZSCH, *Ber.*, 1921, **54**, 2573, 2613 et 2620. — (26) A. HANTZSCH et A. BURAWOY, *Ber.*, 1933, **53**, 1435. — (27) I. LIFSCHITZ et G. GIBBS, *Ber.*, 1928, **61**, 1463; I. LIFSCHITZ, *Ber.*, 1931, **64**, 161; *Z. wiss. Photogr., Photophys., Photochem.*, 1933, **32**, 131. — (28) A. HANTZSCH et A. BURAWOY, *Ber.*, 1934, **67**, 793; 1935, **68**, 329. — (29) M^{me} P. RAMART-LUCAS, *Bull. Soc. Chim. France*, 1943, **10**, 290. — (30) W. DILTNEY, *J. pr. Chem.*, 1925, **109**, 273. — (31) W. DILTNEY, et R. WIZINGER, *J. pr. Chem.*, 1928, **118**, 321. — (32) R. WIZINGER, *Organische Farbstoffe*, Berlin et Bonn, 1933. — (33) M^{me} P. RAMART-LUCAS, *Traité de chimie organique de V. Grignard*, Masson, 1936, **2**, 89. — (34) M^{me} P. RAMART-LUCAS et J. HOCH, *Bull. Soc. Chim. France*, 1935, **2**, 327 et 1376. — (35) M^{me} P. RAMART-LUCAS et V. VANTU, *Bull. Soc. chim. France*, 1936, **3**, 1165. — (36) M^{me} P. RAMART-LUCAS, J. HOCH et M. MARTYNOFF, *Bull. Soc. chim. France*, 1937, **4**, 481. — (37) M^{me} P. RAMART-LUCAS et J. HOCH, *Bull. Soc. chim. France*, 1938, **5**, 848. — (38) M^{me} P. RAMART-LUCAS et D. BICQUARD, *Bull. Soc. Chim. France*, 1935, **2**, 1383. — (39) M^{me} P. RAMART-LUCAS, *Bull. Soc. Chim. France*, 1943, **10**, 23. — (40) M^{me} P. RAMART-LUCAS, *Bull. Soc. Chim. France*, 1941, **8**, 865. — (41) M^{me} P. RAMART-LUCAS, *Bull. Soc. Chim. France*, 1943, **10**, 279, 282 et 290. — (42) M^{me} P. RAMART-LUCAS, *C. R.*, 1943, **217**, 24. — (43) C. MAUGUIN, *Traité de chimie organique de V. Grignard*, Masson, 1936, **2**, 376. — (44) G. ALLARD, *C. B.*, 1933, **193**, 1500. — (45) L. C. ANDERSON *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 1673.

L'ANHYDRIDE SÉLÉNIEUX

AGENT OXYDANT EN CHIMIE ORGANIQUE

EXPOSÉ D'ACTUALITÉ SCIENTIFIQUE

fait devant la Société Chimique de France, le 10 Mars 1944

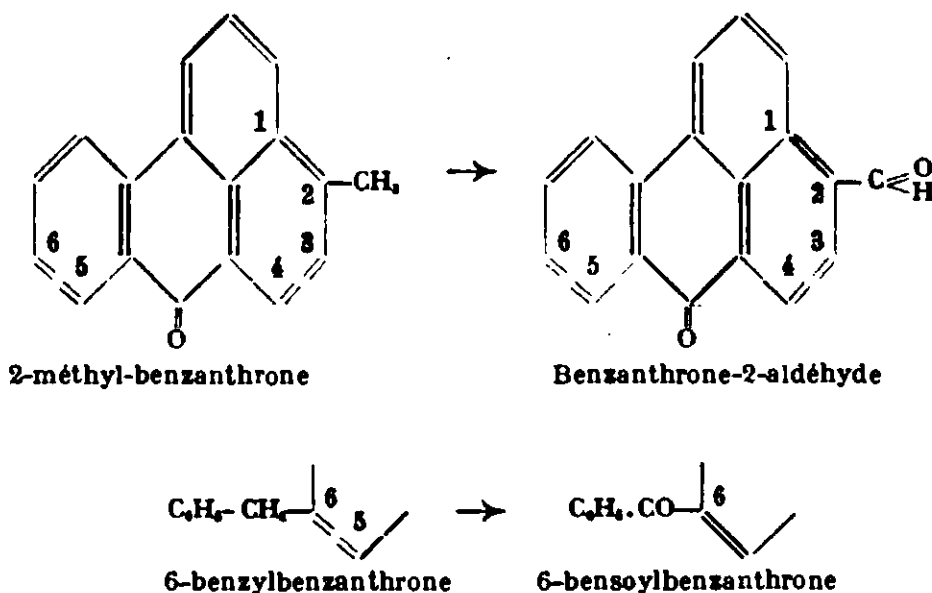
par M. Jean VÈNE

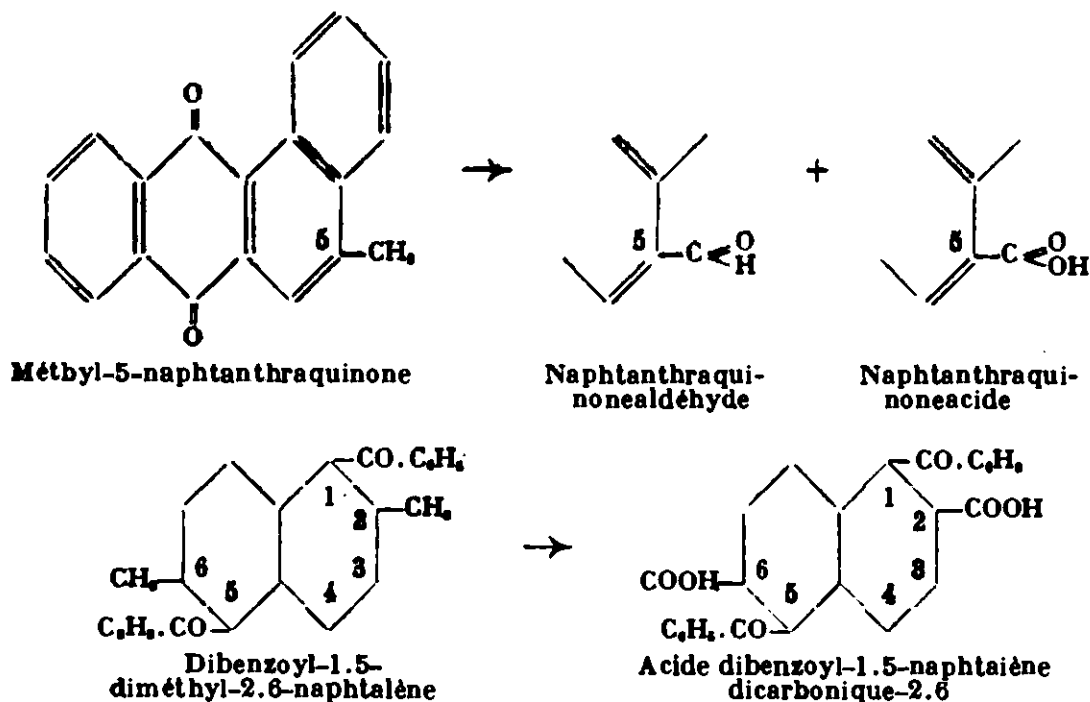
Chef de travaux à la Faculté des Sciences de Rennes

L'anhydride sélénieux SeO_3 est connu depuis fort longtemps : sa préparation est déjà indiquée dans le traité de chimie de Berzélius paru en 1830 ; toutefois, ce n'est que cent ans plus tard que fut essayée l'utilisation de ce composé comme agent oxydant en chimie organique. Un brevet, déposé en 1931 par l'I. G. Farbenindustrie, indiqua le premier que l'anhydride sélénieux était un moyen d'oxyder les groupes méthyliques ou méthyléniques liés à un cycle, aromatique ou autre, sans qu'il y eut attaque du cycle lui-même ; puis aussitôt après, en 1932, Riley et ses collaborateurs commencèrent à publier les résultats obtenus par eux en étudiant l'action de SeO_3 sur des cétones, des aldéhydes et des carbures. Depuis cette époque, Riley et ses élèves, puis de nombreux autres chercheurs étudièrent cette action oxydante dans différents domaines de la chimie organique : c'est ainsi que j'ai pu relever plus de 90 publications dans lesquelles, à titre principal ou accessoire, figurent des oxydations effectuées à l'aide de SeO_3 . Sans passer ici une trop longue revue de tous ces travaux, je vais tenter de dresser, dans la première partie de cet exposé, un tableau d'ensemble des principaux types d'oxydations réalisées ou au contraire essayées sans succès, pour dégager ensuite les caractères de l'action de cet oxydant.

Le brevet de l'I. G. Farbenindustrie et les travaux de Riley.

Que trouvons-nous d'abord dans le brevet de l'I. G. Farbenindustrie (3) et dans les travaux fondamentaux de Riley et de ses collaborateurs (2, 11, 16, 17) ? Le brevet de l'I. G. F. indique que SeO_3 permet d'effectuer les transformations suivantes :





Les transformations effectuées par Riley et ses collaborateurs peuvent se résumer dans le tableau suivant (les oxydations ont été réalisées en général en présence d'un fort excès de composé organique et les rendements indiqués ont été calculés par rapport à la quantité de SeO_2 mise en jeu) :

1° Action sur les cétones

			Rendement
Acétone CH_3COCH_3	$\rightarrow$	$\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CHO}$ méthylglyoxal	60 0/0
Acétophénone $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$	$\rightarrow$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{CHO}$ phénylglyoxal.....	50 0/0
Méthyléthylcétone $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$	$\rightarrow$	$\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CHO}$ éthylglyoxal.....	22 0/0
Cyclohexanone	$\rightarrow$	$\text{H}_2\text{C}\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CO} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}\text{CH}_2$ cyclohexane-1.2-dione	35 0/0



2° Action sur les aldéhydes.

Acétaldéhyde $\text{CH}_3\cdot\text{CHO}$	$\rightarrow$	$\text{OHC}\cdot\text{CHO}$ glyoxal.....	90 0/0
Aldéhyde propionique $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHO}$	$\rightarrow$	$\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CHO}$ méthylglyoxal...	30 0/0
Aldéhyde butyrique $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHO}$	$\rightarrow$	$\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CHO}$ éthylglyoxal.....	45 0/0
Phénylacétaldéhyde $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHO}$	$\rightarrow$	$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CHO}$ phénylglyoxal....	35 0/0

3° Action sur les carbures non saturés.

Éthylène $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\rightarrow$	$\text{OHC}\cdot\text{CHO}$ glyoxal.....	82 0/0
Propylène $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CH}_3$	$\rightarrow$	$\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CHO}$ méthylglyoxal	19 0/0
Acétylène $\text{CH}\equiv\text{CH}$	$\rightarrow$	$\text{OHC}\cdot\text{CHO}$ glyoxal.....	6 0/0

Ce qui frappe au premier abord dans ce tableau, c'est la présence presque constante d'aldéhydes comme terme de l'oxydation et aussi le type particulier de l'oxydation des composés à fonction aldéhyde eux-mêmes, oxydation qui ne touche pas le groupement fonctionnel; nous reviendrons plus loin sur l'importance théorique et pratique de ce fait.

Si l'on considère l'ensemble des travaux effectués depuis sur ces oxydations, on peut à l'heure actuelle dire que, dès ces premières publications, fut mise en évidence la condition essentielle d'une notable oxydabilité d'un composé organique par SeO_2 : cette condition, c'est la présence dans la molécule organique d'un élément activant qui pouvait être soit une liaison multiple entre atomes de carbone, soit un groupement carbonyle CO . C'est en partant de cette considération fondamentale, que nous allons maintenant examiner les principales oxydations réalisées par la suite.

Action sur les composés présentant une liaison multiple.

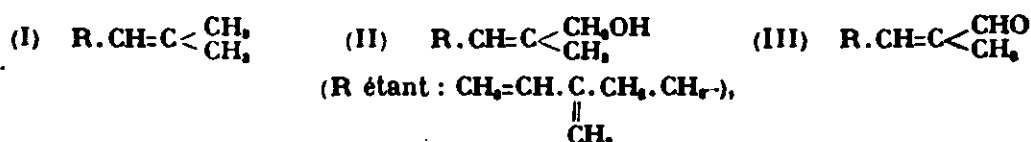
Considérons tout d'abord le cas des carbures présentant dans leur molécule au moins une liaison multiple. L'étude systématique des carbures éthyléniques a été faite à ce point de vue par Guillemonat (6) et complétée par les travaux de divers auteurs; les résultats obtenus peuvent se résumer comme il suit.

Pour les carbures éthyléniques aliphatiques dont un au moins des C doublement liés est complètement substitué, l'oxydation se porte sur un C situé en α du C éthylénique le plus substitué, y faisant apparaître en général une fonction alcool; ainsi :

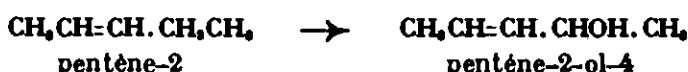


les radicaux se classent par ordre d'oxydabilité décroissante en : $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}-$. Mais l'oxydation peut aller, dans certains cas et au moins partiellement,

jusqu'au stade aldéhyde ou cétone; ainsi, dans l'oxydation du myrcène (I), Delaby et Dupin (35) ont mis en évidence la formation de myrcénol (II) mais aussi de myrcénal (III) :



L'oxydation des carbures aliphatiques dont aucun des C doublement liés n'est entièrement substitué est plus pénible; elle se porte encore en α du C éthylénique et le radical CH_3 s'oxyde, là encore, plus facilement que le radical CH_2 ; ainsi :



Pour les carbures éthyléniques cycliques dont un au moins des C doublement liés est complètement substitué, l'oxydation porte sur un groupement situé en α du C éthylénique le plus substitué et toujours sur le cycle s'il y existe une possibilité d'oxydation; ainsi, un cyclohexène tel que (I) donne un alcool (II) :



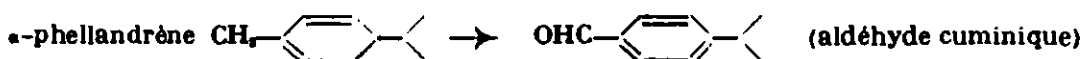
et un cyclopentadiène se comporte de façon analogue (6).

Un terpène tel que le menthène-3 se transforme en menthène-3-one-5 :



et le menthène-1 se transforme de même en carvotanéacétone (15).

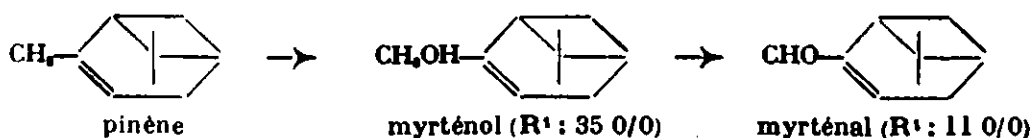
L'action de SeO_2 sur l' α -phellandréne provoque à la fois une oxydation et une déshydrogénation :

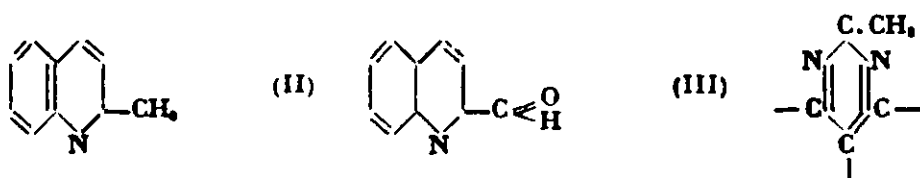


A partir de la pipéritone, on obtient de même le thymol.

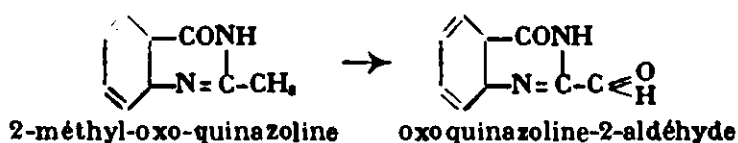
Enfin, les carbures cycliques dont aucun des C éthyléniques n'est complètement substitué sont moins facilement oxydés que les précédents; l'oxydation se porte toujours en α de la double liaison.

Les carbures bicycliques porteurs d'une liaison éthyléniques peuvent être également oxydés par SeO_2 , l'oxydation se portant encore en α de la double liaison, mais souvent sur un groupement situé en dehors du cycle; c'est ainsi que l'oxydation du pinène ne conduit pas, comme on l'avait d'abord cru, à la verbénone (13, 34), mais au myrténol et au myrténal (14) :





voient leur radical méthyle compris entre deux atomes d'azote transformé en groupement aldéhyde; par exemple :



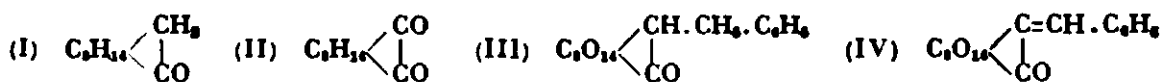
Action sur les composés présentant un groupement carbonyle CO.

Nous avons ainsi passé en revue les principaux types de composés sur lesquels l'action oxydante de SeO_2 est rendue possible par la présence dans la molécule d'une liaison multiple. Voyons maintenant les principaux cas d'activation par un groupement carbonyle CO , qui pourra être d'ailleurs le carbonyle d'un groupement fonctionnel cétone $-\text{CO}-$, aldéhyde $-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{smallmatrix}$, acide $-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ ou ester $-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OR} \end{smallmatrix}$.

L'oxydation des cétones et des aldéhydes aliphatiques par SeO_2 se fait essentiellement suivant le schéma :



les radicaux R et R' pouvant être remplacé par H; là encore, l'oxydation se porte en α du groupement activant. Nous en avons déjà vu des exemples dans les travaux de Riley. Parmi les autres cétones que SeO_2 peut oxyder, il faut citer le camphre (I) qui donne la camphoquinone (II) avec un rendement presque quantitatif (90 0/0) (4, 21, 51, 67); les dérivés α -substitués du camphre sont également attaqués sur le C en α par rapport à CO, soit avec fixation d'O, soit avec déshydrogénation; ainsi,

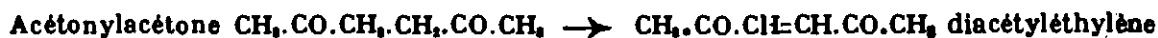


le benzylcamphre (III) donne presque quantitativement le benzylidénecamphre (IV) (67). L'épicamphre (54) est de même transformé en camphoquinone. La pulégone, se comportant comme la menthone, est transformée par SeO_2 en dicétone-1.2, qui se transforme toutefois partiellement en tricétone-1.2.4 (19). La méthylcyclohexanone-4 donne de même la méthylcyclohexanedione-3.4; la cycloheptanone fournit la cycloheptanedione-1.2; par contre, la cyclooctanone ne donne pas la cyclooctanedione, mais sans doute l'éthoxy-8-cyclooctane-1.2.

Les β -dicétones voient leur groupement méthylénique CH_2 , situé entre les deux groupements cétoniques, transformé lui-même en carbonyle CO; par exemple :



Dans le cas d'une γ -dicétone, il se produit simplement une déshydrogénation affectant les deux CH_2 séparant les carbonyles (23) :



Parmi les essais d'oxydation d'aldéhydes autres que celles déjà citées, je signalerai le cas particulier de l'aldéhyde crotonique $\text{CH}_3.\text{CH}=\text{CH}.\text{CHO}$; Riley avait montré que, jusqu'à son point de fusion, ce composé n'était pas attaqué par SeO_2 ; ultérieurement, il a été établi (69) qu'en opérant au sein d'un solvant convenablement choisi, il se produit une oxydation, le solvant participant d'ailleurs à la réaction : en utilisant par exemple un alcool $\text{R}.\text{OH}$, on obtient à la fois addition sur la double liaison et transformation du groupe méthylénique voisin en carboxyle, donnant : $\text{CH}_3.\text{CHOR}.\text{CO}.\text{CHO}$, le groupement fonctionnel aldéhyde restant une fois encore intact.

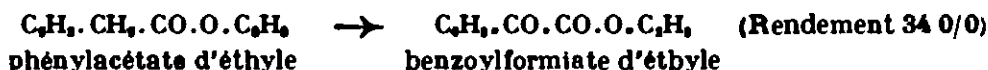
Considérons maintenant le cas des acides et des esters.

L'acide acétique n'est pas attaqué à son point d'ébullition par SeO_2 ; mais l'anhydride acétique $\text{CH}_3.\text{CO}.\text{O}.\text{CO}.\text{CH}_3$ donne à l'ébullition l'acide glyoxylique $\text{CHO}.\text{COOH}$ avec un rendement de 17 0/0 par rapport au SeO_2 mis en jeu (9); l'acide propionique $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{COOH}$ est partiellement oxydé, à température

élevée, en acide pyruvique $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{COOH}$ (10). Le malonate d'éthyle (16, 41), où un CH_2 se trouve compris entre deux carbonyles, est transformé en mésoxalate d'éthyle :

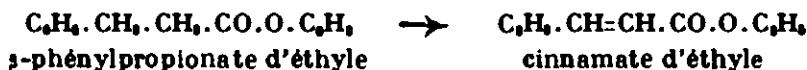


De façon analogue, un groupe méthylénique encadré par COOR et un groupement aryle, sera oxydé, ainsi :

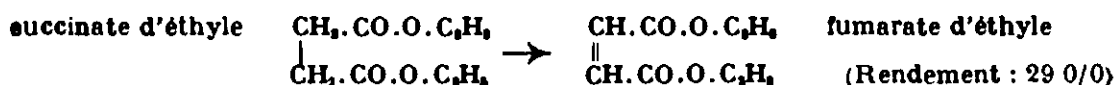


il en sera de même, et encore plus facilement, d'un groupement alcool secondaire situé de façon analogue; c'est ainsi que le phénylglycolate d'éthyle $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHOH}\cdot\text{COO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, fournira le même benzoylformiate d'éthyle, mais avec un rendement de 60 0/0.

Une chaîne de deux groupements méthyléniques $\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2$, ainsi enclavé entre deux éléments activants subit seulement une déshydrogénation analogue à celle qui se produit avec les γ -dicétones; ainsi (11) :



avec un rendement d'ailleurs faible (8 0/0). De même (16) :



Action sur les alcools.

J'ai déjà signalé en chemin l'oxydation de groupements fonctionnels alcooliques primaires et secondaires, voisins d'un groupement activant aryle ou carbonyle. Que vont donner, en présence de SeO_2 , les autres alcools?

L'alcool éthylique (16) n'est pas oxydé à l'ébullition par SeO_2 ; il en est de même pour les alcools aliphatiques supérieurs et également pour les polyalcools tels que le glycol ou la glycérine, dont aucune des fonctions primaire ou secondaire n'est attaquée. Ce n'est qu'en opérant en autoclave, vers 200° , que l'attaque peut se produire; elle donne d'ailleurs des produits sélénisés, en général complexes: seul l'alcool éthylique agissant en grand excès, fournit 5 0/0 environ de glyoxal. Le menthol (4) est lui aussi péniblement oxydé et donne de la menthone, qui peut, comme nous l'avons vu, s'oxyder elle-même en camphre de Bucco.

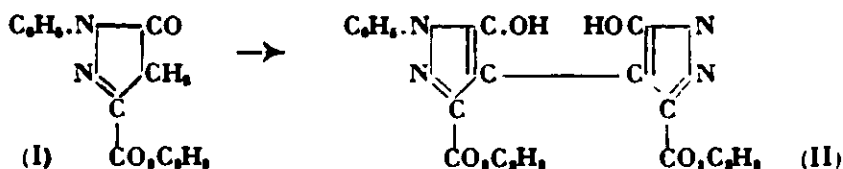
Action sur les composés organo-métalliques.

Les composés organomercuriques, organoarséniés et organostibiés réagissent avec SeO_2 en donnant d'une part des composés sélénisés, d'autre part, des composés oxydés qui proviennent d'ailleurs souvent de la décomposition des dérivés organo-sélénisés primitivement formés (33).

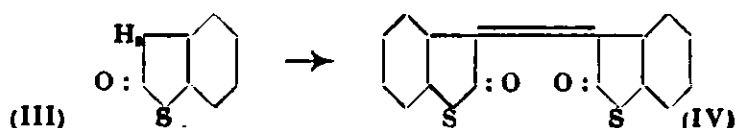
Action condensante et action catalytique.

Je terminerai ce tableau d'ensemble en signalant deux points particuliers mis depuis peu en évidence :

1° D'une part, récemment ont été publiés les résultats d'oxydations par SeO_2 dans lesquelles, à l'attaque déshydrogénante d'un groupement méthylénique voisin d'un carbonyle dans un cycle, s'ajoute un effet condensant; c'est ainsi (81) qu'un composé à noyau pyrazolique (I) se transforme en un produit (II) à deux noyaux :

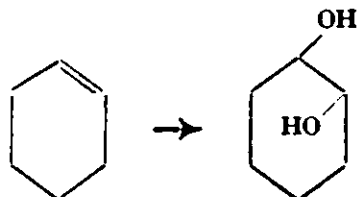


et que, de façon analogue, l' α -hydroxythionaphtène (III) conduit à l'isothioindlgo (IV) (Rendement : 35 0/0) (56) :



Remarquons toutefois que des produits de condensation sont souvent obtenus dans les essais d'oxydation par SeO_2 , mais ces produits, à la différence de ceux que nous venons de citer, contiennent du sélénium : on se reportera par exemple à l'action de SeO_2 sur la méthone (72); des produits d'addition cycliques organoséleniés peuvent être également obtenus sans oxydation, en particulier par action de SeO_2 sur certains carbures diéniques (77).

2° D'autre part, il vient d'être signalé que SeO_2 peut être utilisé comme catalyseur dans certaines oxydations par l'eau oxygénée : son emploi a ainsi permis de passer notamment du cyclohexène au cyclohexanediol *trans* pur (68) :



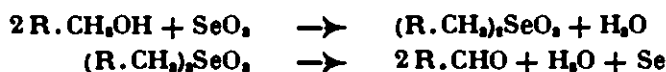
alors que d'autres catalyseurs ne permettent d'obtenir qu'un mélange d'isomères *c* et *trans*.

Mécanisme de l'oxydation.

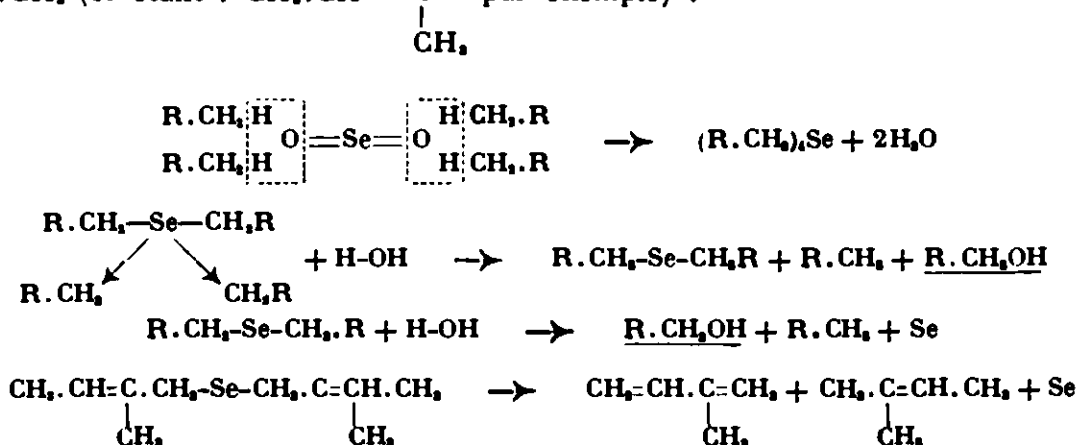
Que conclure de tous les exemples d'oxydation que nous venons de voir? On peut dire que, d'une façon générale, l'anhydride sélénieux attaque la molécule organique au point où les atomes d'H sont activés par le voisinage d'un groupe tel que $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CO}-$, ou $-\text{N}=\text{C}=\text{C}=\text{C}-$ et l'oxydation se porte sur un chaînon carboné situé en α par rapport à ce groupe activant.

Plusieurs auteurs (6, 11, 18, 33, 36 à 39, 53) ont essayé de mettre en évidence le mécanisme de cette action oxydante; l'isolement de composés organoséleniés intermédiaires d'une part, l'étude des vitesses d'oxydation d'autre part, ont servi de bases à ces conceptions. Les interprétations qui ont été ainsi données sont d'ailleurs assez fragmentaires et ne concernent, suivant les cas, que tel ou tel type de corps.

Citons, à titre d'exemple, la façon simple dont on peut interpréter l'oxydation d'un composé à fonction alcool (36) : la formation de sélénite d'alcoyle ayant été mise en évidence dans cette oxydation, il est légitime de penser que c'est là un stade intermédiaire de la réaction qui peut se décomposer en les deux suivantes :



Citons également le mécanisme un peu plus complexe qui a été proposé pour expliquer l'oxydation ou la déshydrogénation d'un carbure éthylnique (6) : $\text{R} \cdot \text{CH}_2$ (R étant : $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}=\text{C}-$ par exemple) :



avec, comme réactions secondaires, l'oxydation de l'alcool en aldéhyde ou cétone, suivant le mécanisme cité précédemment.

Il est d'autre part remarquable que les oxydations par SeO_2 aient souvent pour terme la production de corps eux-mêmes très réagissants et souvent facilement oxydables : c'est le cas, en particulier des nombreuses réactions où SeO_2 conduit à l'obtention d'aldéhydes. Riley (11), s'appuyant sur différentes considérations et notamment sur l'étude spectrographique des flammes obtenues par réduction de SeO_2 à haute température, pense que l'oxyde sélénieux possède la propriété de fournir aux composés organiques des atomes d'oxygène dans un état d'énergie très faible, peut-être leur état fondamental. Une telle hypothèse, ajoute-t-il, expliquerait la possibilité de préparer par cette méthode de nombreux composés relativement instables. J'ajouterai moi-même que, pratiquement, c'est là le principal intérêt de l'utilisation de SeO_2 : quoique réagissant souvent énergiquement, il le fait, si je puis dire, avec mesure, donnant comme produit final de la réaction un composé qui ne peut parfois même pas être entrevu dans une oxydation effectuée à l'aide des autres oxydants minéraux classiques.

L'utilisation de SeO_2 comme oxydant.

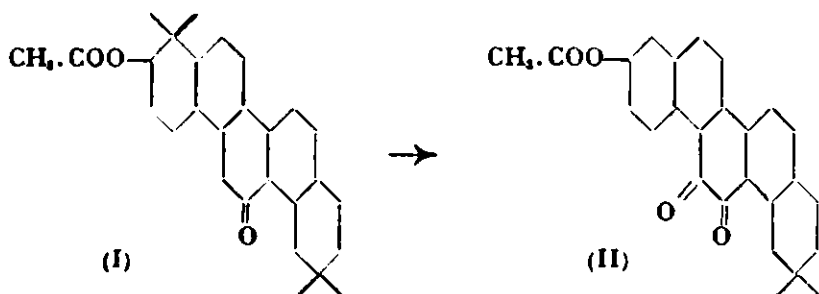
Quels services peut donc rendre en définitive SeO_2 , en tant qu'agent oxydant, au chimiste organicien ?

Tout d'abord, il a permis et permettra sans doute encore de préparer des composés nouveaux : citons par exemple le diacétyléthylène obtenu pour la première fois par action de SeO_2 sur l'acétonylacétone (23) et le cétohydrosuccinate d'éthyle obtenu de même à partir du tartrate d'éthyle (17).

Ensuite, il fournit de nouveaux modes d'accès à des composés déjà connus, modes d'accès souvent plus avantageux que ceux utilisés jusqu'à présent : ainsi, il permet de préparer par voie oxydante un assez grand nombre d'aldéhydes : parmi elles, je citerai le phénylglyoxal $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CHO}$ qui peut se préparer actuellement avec un rendement satisfaisant par l'action de SeO_2 sur l'acétophénone $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ (40); d'autre part, le passage du camphre à la camphoquinone s'effectue maintenant le plus aisément et le plus rapidement par action de SeO_2 au sein d'anhydride acétique (67).

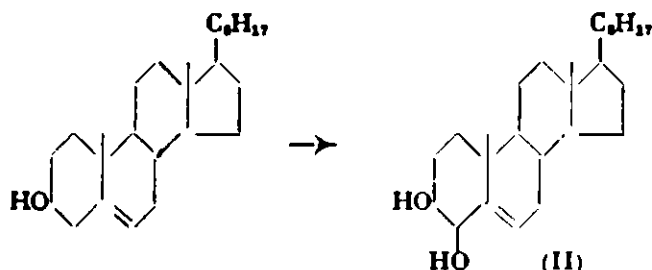
Enfin, grâce à son action spécifique, l'anhydride sélénieux peut être avantageusement utilisé pour modifier des chaînons dans des enchaînements complexes sans toucher à la structure d'ensemble de la molécule : ceci a été surtout mis à profit jusqu'ici dans l'étude des polyterpènes et des stérols.

Donnons quelques exemples de son emploi dans la série des triterpènes : il permet de passer de l'acétate de β -amyranol (I) à l'acétate de β -amyranedionol (II), obtenu à l'état cristallisé, tandis que l'action d'autres oxydants, en particulier de l'anhydride chromique, ne donne que des produits amorphes, non caractérisables (58) :



Son action déshydrogénante fournit, à partir du β -amyrène $\text{C}_{30}\text{H}_{50}$, le déhydro- β -amyrène $\text{C}_{30}\text{H}_{48}$ (83). L'oxydation par SeO_2 d'un ester du lupéol est susceptible de donner un ester d'un aldéhyde-alcool, le lupénalol (89), ou d'un dialcool le lupène-diol ou enfin d'un alcool-cétone le céto-lupéol (84).

Nous trouvons de même dans la série des stérols et de leurs dérivés de nombreux exemples d'utilisation de l'anhydride sélénieux comme oxydant de groupements voisins d'une double liaison ou d'un carbonyle; je citerai parmi eux : le passage du cholestérol (I) à l'oxy-4-cholestérol (II) (46, 49) :



celui de l'androsténediol à l'androsténetriol (85), la transformation de la cholestane en cholestanedione-2.3 (47) et enfin la déshydrogénation des acides α - et β -apocholiques (45); il faut signaler, au sujet de cette dernière transformation, que l'action de SeO_2 sur l'acide α -apocholique a permis d'isoler l'acide α -dihydroxycholadiénique dextrogyre, tandis que les acides dihydroxycholadiéniques obtenus par d'autres méthodes sont presque toujours des mélanges des deux isomères optiques.

Technique de l'emploi de SeO_2 .

Je donnerai pour terminer quelques indications pratiques sur la technique utilisée pour ces oxydations.

1° *Mode opératoire.* — Parfois, on peut se borner à chauffer le corps à oxyder en présence de SeO_2 ; mais ceci n'est indiqué que lorsque le composé est bien fluide à la température de la réaction et lorsque d'autre part les produits de départ et d'arrivée sont relativement résistants: il est alors bon de pulvériser finement SeO_2 au préalable et, pendant l'opération, d'assurer une agitation énergique. Mais le chauffage direct est un procédé assez brutal et le plus souvent, pour modérer la réaction, on doit opérer au sein d'un solvant ou d'un diluant; à vrai dire, on peut employer parfois comme « diluant » un excès du corps même à oxyder. Les solvants les plus employés jusqu'ici ont été: l'alcool éthylique, le benzène, l'eau, l'acide acétique, l'anhydride acétique, le dioxan et le xylène. Ces solvants limitent naturellement par leur point d'ébullition la température à laquelle on peut opérer: si l'oxydation est susceptible de s'effectuer au-dessous de 80° , c'est l'alcool éthylique qu'il est en général le plus avantageux d'utiliser, car il n'est pas du tout attaqué à cette température par SeO_2 . Si l'on doit opérer à température plus élevée, c'est souvent l'acide acétique ou l'anhydride acétique qu'il est le plus indiqué de choisir: l'acide acétique a l'avantage de ne pas être attaqué, lui non plus, à sa température d'ébullition par SeO_2 ; c'est cependant très souvent l'anhydride acétique qui est le solvant de choix; si en effet ce composé est partiellement transformé, comme nous l'avons vu, en acide glyoxylique, il permet par contre d'opérer à température plus élevée que l'acide; d'autre part, il est susceptible dans certains cas de fixer rapidement le composé à obtenir, au fur et à mesure de sa formation, empêchant une oxydation ultérieure non souhaitée: c'est notamment ce qui a lieu lorsque le produit d'oxydation est un alcool, qui est immédiatement fixé sous forme d'ester.

Lorsque la température d'ébullition des solvants que nous venons d'indiquer se trouve inférieure à celle à laquelle l'oxydation est susceptible de se produire, on peut opérer soit en phase gazeuse, soit en autoclave.

En phase gazeuse, on fait passer des vapeurs du corps à oxyder sur de l'anhydride sélénieux placé dans un tube chauffé à la température voulue: l'inconvénient de ce procédé est que le sélénium qui se sépare dans l'oxydation recouvre au bout de peu de temps l'anhydride qui n'a pas encore réagi et arrête la réaction.

L'utilisation d'un autoclave n'a guère été jusqu'ici appliquée que par Riley et ses collaborateurs (11) dans leurs essais d'oxydation des alcools, où ils ont opéré vers 200° sous une pression de 30 atmosphères environ; il serait sans doute intéressant d'étendre ces essais à d'autres types de composés.

2° *Récupération de l'anhydride sélénieux.* — On peut utiliser pour ces opérations le produit pur commercial: c'est évidemment un produit assez cher (actuellement, il vaut de 800 à 1.000 francs le kilogramme), mais il n'en est besoin, dans un laboratoire où l'on effectue ces oxydations, que d'une quantité assez limitée, car il est aisé de régénérer la plus grande partie de l'anhydride utilisé dans différentes opérations en réoxydant le résidu de sélénium qu'elles laissent. On peut à cet effet dissoudre le sélénium dans l'acide nitrique concentré, évaporer à sec et sublimer le résidu. Mais le procédé qui convient le mieux au laboratoire lorsqu'on a une quantité assez importante de sélénium à récupérer est le suivant: on opère la combustion du sélénium dans un courant d'oxygène chargé de vapeurs nitreuses (pour l'appareil, très simple, voir (6)); on aura eu soin auparavant d'éliminer par lent chauffage à l'air jusqu'au point de fusion de Se (c'est-à-dire vers 220°) les petites quantités de matières organiques qui peuvent être mélangées au résidu de Se, ceci naturellement dans un endroit bien ventilé.

3° *Précautions à prendre.* — L'utilisation de l'anhydride sélénieux n'offre ainsi aucune difficulté sérieuse; je dois toutefois signaler quelques précautions à prendre dans la manipulation de ce réactif. Il faut tout d'abord éviter avec soin de respirer des poussières d'anhydride sélénieux; il convient donc de se couvrir le nez et la bouche d'un linge lors du broyage et du tamisage de ce corps. D'autre part, l'introduction d'anhydride sélénieux sous les ongles cause des brûlures particulièrement désagréables: la douleur n'apparaît que plusieurs heures après et dure environ 24 heures. Il faut aussi éviter soigneusement de laisser tomber sur les mains une goutte de solvant contenant SeO_2 : ceci serait surtout fâcheux si le point de chute se trouvait sur un ongle, car on ne s'en apercevrait pas au moment même; or, au

bout de quelque temps, lorsque le solvant évaporé laisse de l'anhydride finement divisé au contact intime de l'ongle, celui-ci est attaqué de façon fort douloureuse pendant plusieurs heures et quelquefois plusieurs jours.

Mais, en définitive, ces petits inconvénients peuvent être facilement évités, lorsqu'on en est prévenu, en prenant un minimum de précautions.

Conclusion.

En résumé, l'anhydride sélénieux est un corps susceptible d'exercer une action oxydante sur des composés organiques de types variés. Le caractère spécifique essentiel de cette action semble maintenant avoir été bien dégagé : la molécule organique est attaquée au point où les atomes d'hydrogène sont activés par le voisinage d'un groupe tel que $-\text{CO}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, ou $-\text{W}=\text{C}=:$ l'oxydation peut, ou bien se borner à une simple déshydrogénation, ou bien s'arrêter au stade alcool ou aldéhyde, ou enfin, mais plus rarement, aller jusqu'au terme d'acide. Le fait qu'en général cette oxydation respecte les liaisons multiples ainsi qu'une fonction aussi oxydable que la fonction aldéhyde, rend notamment l'anhydride sélénieux précieux pour l'obtention, par un processus oxydant, de corps eux-mêmes assez facilement oxydables.

BIBLIOGRAPHIE

Si nous n'avons pu, au cours de notre exposé, citer tous les essais d'oxydation, déjà effectués, de composés organiques par SeO_2 , nous pensons faire œuvre utile en donnant ici les références des publications qui se rapportent à ce sujet et que nous avons dépouillées. On trouvera à la fin de cette liste un classement sommaire de ces références, fondé sur la fonction chimique principale ou la caractéristique essentielle des composés soumis à l'oxydation.

- (1) H. L. RILEY, J. F. MORLEY et N. A. C. FRIEND, *J. Chem. Soc.*, 1932, 1875. — (2) H. L. RILEY et N. A. C. FRIEND, *J. Chem. Soc.*, 1932, 2342. — (3) I. G. FARBENINDUSTRIE Akl. Ges., E. P., 347.743. 1931. — (4) J. ALLARD, *Thèse Sciences Bordeaux*, 1933, 88. — (5) E. DUPIN, *Thèse Pharmacie Paris*, 1937, 19. — (6) A. GUILLEMONAT, *Ann. Chim.*, 1939, 11, 143. — (7) P. WIERZCHOWSKI, *Roczniki Chem.*, 1936, 16, 451. — (8) R. TRUCHET, *C. R.* 1933, 198, 706. — (9) J. J. POSTOWSKY et B. P. LUGOWKIN, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1935, 68, 852. — (10) J. F. DEUPREE et R. E. LYONS, *Proc. Indiana Acad. Sc.*, 1937, 46, 101. — (11) S. ASTIN, L. DE V. MOULDS et H. L. RILEY, *J. Chem. Soc.*, 1935, 901. — (12) L. MONTI, *Gazz. chim. italiana*, 1938, 68, 608. — (13) E. SCHWENK et E. BORGWARDT, *Ber. dtsch. Ges.*, 1932, 65, 1601. — (14) G. DUPONT et W. ZACHAREWICZ, *Bull. Soc. Chim. France*, 1935, 2, 533. — (15) E. BORGWARDT et E. SCHWENK, *J. amer. chem. Soc.*, 1934, 56, 1185. — (16) S. ASTIN, A. C. C. NEUMANN et H. L. RILEY, *J. Chem. Soc.*, 1933, 391. — (17) S. ASTIN et H. L. RILEY, *J. Chem. Soc.*, 1934, 844. — (18) N. N. MELNIKOW et M. S. ROKITZKAJA, *J. Chim. gén. Russe*, 1937, 7, 2738. — (19) G. CAUQUIL, *C. R.*, 1939, 208, 1156. — (20) M. GODCHOT et G. CAUQUIL, *C. R.*, 1936, 202, 326. — (21) W. C. EVANS, J. M. RIDGTON et J. L. SIMONSEN, *J. Chem. Soc.*, 1934, 137. — (22) P. PIUTTI, *Gazz. chim. italiana*, 1936, 66, 276. — (23) K. F. ARMSTRONG et R. ROBINSON, *J. Chem. Soc.*, 1934, 1650. — (24) E. URION, *C. R.*, 1934, 199, 363. — (25) E. DANE, J. SCHMITT et RAUTENSTRAUCH, *Ann.*, 1937, 582, 29. — (26) J. TABUTEAU, *C. R.*, 1936, 200, 244. — (27) W. ZACHAREWICZ, *Roczniki Chem.*, 1936, 16, 290. — (28) J. J. POSTOWSKY, B. P. LUGOWKIN et G. T. MANDRYK, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1936, 69, 1913. — (29) L. MONTI, *Alli X^e congr. intern. chim.*, 1939, 8, 255. — (30) L. MONTI, *Alli Lincei*, 1938, 18, 505. — (31) L. MONTI, *Alli Lincei*, 1938, 28, 96. — (32) L. MONTI, *Alli Lincei*, 1936, 24, 145. — (33) N. N. MELNIKOW, M. S. ROKITZKAJA, *J. Chim. gén. Russe*, 1938, 8, 834. — (34) G. DUPONT, J. ALLARD et R. DULOU, *Bull. Soc. Chim. France*, 1933, 58, 599. — (35) R. DELABY et E. DUPIN, *Bull. Soc. Chim. France*, 1938, 5, 931. — (36) N. N. MELNIKOW et M. S. ROKITZKAJA, *J. Chim. gén. Russe*, 1937, 7, 1532. — (37) N. N. MELNIKOW et M. S. ROKITZKAJA, *J. Chim. gén. Russe*, 1938, 8, 1369. — (38) N. N. MELNIKOW et M. S. ROKITZKAJA, *J. Chim. gén. Russe*, 1939, 9, 1158. — (39) N. N. MELNIKOW et M. S. ROKITZKAJA, *J. Chim. gén. Russe*, 1939, 9, 1808. — (40) R. BOUSSET, *Bull. Soc. Chim. France*, 1939, 6, 986. — (41) R. MULLER, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1933, 66, 1668. — (42) M. HENZE, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1934, 67, 750. — (43) W. BORSCHKE et H. HARTMANN, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, 78, 839. — (44) R. K. CALLOW et O. ROSENHEIM, *J. Chem. Soc.*, 1933, 387. — (45) R. K. CALLOW, *J. Chem. Soc.*, 1936, 462. — (46) O. ROSENHEIM et W. W. STARLING, *J. Chem. Soc.*, 1937, 377. — (47) E. T. STILLER et O. ROSENHEIM, *J. Chem. Soc.*, 1938, 353. — (48) E. MONTIGNIE, *Bull. Soc. Chim. France*, 1932, 63, 144. — (49) A. BUTENANDT et HAUSMANN, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1937, 70, 1154. — (50) A. R. GRAY et R. C. FUSON, *J. amer. chem. Soc.*, 1934, 56, 739. — (51) H. RUPE et A. TOMASI DI VIGNANO, *Helv. Chim. Acta*, 1937, 20, 1081. — (52) R. C. FUSON, J. F. MATUSZESKI et A. R. GRAY, *J. amer. chem. Soc.*, 1934, 56, 2099. — (53) N. N. MELNIKOW et M. S. ROKITZKAJA, *J. Chim. gén. Russe*, 1940, 10, 1439. — (54) Y. ASAHINA, M. ISHIDATE et T. MOMON, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1934, 67, 1432. — (55) L. M. JOSHEL et S. PALKIN, *J. amer. chem. Soc.*, 1942, 64, 1008. — (56) P. CHOVIN, *C. R.*, 1942, 216, 419. — (57) F. WEYGAND et K. SCHRODER, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, 74, 1844. — (58) L. RUZICKA et O. JEGGER, *Helv. Chim. Acta*, 1941, 24, 1178 et 1236. — (59) L. RUZICKA, M. BRENNER et E. REY, *Helv. Chim. Acta*, 1942, 25, 161. — (60) L. RUZICKA, O. JEGGER et J. NORYMBERSKI, *Helv. Chim. Acta*, 1942, 25, 457. — (61) L. RUZICKA, P. A. PLATTNER et J. PATAKI, *Helv. Chim. Acta*, 1942, 25, 425. — (62) M. ISHIDATE et T. SANO, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, 74, 1194. — (63) R. KUHN et G. WENDT, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1936, 69, 1549. — (64) W. BORSCHKE, W. DOELLER, *Ann.*, 1938, 587, 41. — (65) G. HAHN et

O. SCALES, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1934, **67**, 1816. — (66) L. RUZICKA, A. GROB et F. C. VAN DER SLUYS-VEER, *Helv. chim. Acta*, 1939, **22**, 788. — (67) J. VENE, *C. R.*, 1943, **216**, 772. — (68) P. SEGUIN, *C. R.*, 1943, **216**, 667. — (69) L. RAPPEN, *J. prakt. chem.*, 1941, **167**, 177. — (70) W. D. STALLCUP et J. E. HAWKINS, *J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 3339. — (71) G. DUPONT, W. ZACHAREWICZ et R. DULOU, *C. B.*, 1934, **192**, 1699. — (72) H. STAMM et K. GOSSMAN, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1933, **66**, 1558. — (73) C. H. FISHER, *J. amer. chem. Soc.*, 1934, **56**, 2056. — (74) G. DUPONT et W. ZACHAREWICZ, *C. B.*, 1935, **200**, 759. — (75) S. N. CHAKRAVARTI et M. SWAMINATHAN, *Current Science*, 1934, **2**, 472. — (76) S. N. CHAKRAVARTI et M. SWAMINATHAN, *J. indian. chem. Soc.*, 1934, **11**, 715. — (77) H. I. BACKER et L. SRATING, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1934, **62**, 1113. — (78) H. S. MAHAL, H. S. RAJ et K. VENKATARAMAN, *J. chem. Soc.*, 1935, 866. — (79) K. ALDER, G. STEIN, *Ann.*, 1933, **604**, 205. — (80) E. MONTIGNIE, *Bull. Soc. Chim. France*, 1934, **1**, 290. — (81) H. OHLE, G. A. MELKONIAN, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 398. — (82) W. P. CAMPBELL et G. C. HARRIS, *J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 2721. — (83) L. RUZICKA, G. MULLER et H. SCHELLENBERG, *Helv. Chim. Acta*, 1939, **22**, 767. — (84) L. RUZICKA et G. ROSENKRANZ, *Helv. Chim. Acta*, 1939, **22**, 778. — (85) L. RUZICKA et P. A. PLATTNER, *Helv. Chim. Acta*, 1937, **20**, 809. — (86) J. VENE, *Bull. Soc. Scient. Bretagne (à l'impression)*. — (87) M. ISHIDATE, H. KAWAHATA et K. NAKAZAWA, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 1707. — (88) L. RUZICKA et G. ROSENKRANZ, *Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 144. — (89) L. RUZICKA et G. ROSENKRANZ, *Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 1311. — (90) L. RUZICKA et M. BRENNER, *Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 1325. — (91) L. RUZICKA, M. BRENNER et E. RBY, *Helv. Chim. Acta*, 1941, **24**.

Composés auxquels les références se rapportent

Acides et leurs dérivés : 9, 10, 11, 16, 41, 75, 76.

Alcools : 4, 5, 11, 16, 17, 36.

Aldéhydes : 1, 38, 63, 69.

Carbures aromatiques et leurs dérivés : 3, 4, 7, 9, 11, 12, 30, 32, 72, 73, 82.

Carbures non saturés cycliques : 4, 6, 13, 14, 15, 24, 25, 26, 27, 34, 55, 68, 70, 71, 74, 79.

Carbures éthyléniques : 2, 5, 6, 9, 35, 77.

Carbures acétyléniques : 2, 8, 9.

Cétones acycliques : 1, 18, 22, 23, 37, 39, 40, 50, 52, 53, 65.

Cétones cycliques : 1, 4, 18, 19, 20, 21, 37, 43, 51, 54, 57, 62, 67, 78, 86, 87.

Composés azotés : 11, 28.

Composés organo-métalliques : 33.

Composés hétérocycliques : 29, 30, 31, 32, 42, 43, 56, 64, 81.

Sterols et leurs dérivés : 44 à 49, 61, 80, 85, 88 à 91.

Triterpènes et leurs dérivés : 58, 59, 60, 66, 83, 84.

N. B. — Cette bibliographie présente sans doute quelques lacunes, en raison notamment de l'impossibilité de consulter actuellement certains périodiques. L'auteur serait reconnaissant aux chercheurs, dont les travaux y auraient été omis, de bien vouloir les lui signaler pour lui permettre de compléter, par un addenda, la liste des références.

LE PROBLÈME DES RAPPORTS CONSTITUTION-ACTIVITÉ VITAMINIQUE ET LES NOTIONS D'ISOMORPHISME ET D'ISOSTÉRIE

EXPOSÉ D'ACTUALITÉ

fait devant la Société Chimique de France, le 24 Novembre 1944,

Par P. MEUNIER

I. — Introduction.

« Pourquoi, disait un jour un détracteur de Pasteur, faire tant de bruit pour de petites facettes à peine visibles à la loupe ? Qu'elles existent ou n'existent pas, qu'elles soient tournées à droite ou à gauche, que m'importe ? »

Ce à quoi Joseph Bertrand répondait : « Les microbes sont plus curieux que vous. La position des facettes ne les laisse pas indifférents ; ils respectent ou détruisent les cristaux qui les portent, suivant les résultats de l'analyse qu'ils en font, tout aussi bien que M. Pasteur fier de s'accorder avec eux. »

Nous verrons dans cet exposé que les microbes sont intéressés également par d'autres considérations cristallographiques, et que pas plus que l'*énantiomorphie*, l'*isomorphisme* et l'*isostérie* ne les laissent indifférents. Car le terme de vitamine est pris ici dans son sens le plus large, applicable non seulement aux espèces animales, mais encore à toutes les bactéries incapables d'en faire la synthèse. Rappelons d'ailleurs qu'il s'agit des mêmes substances chimiques.

Il apparaît, au premier examen, que le problème des rapports activité constitution doit revêtir un aspect particulièrement complexe dans le cas des vitamines. Devant leurs structures chimiques si diverses, tout à fait imprévisibles d'ailleurs, d'innombrables altérations des édifices moléculaires se présentent à l'esprit. On peut modifier les groupes fonctionnels, les radicaux de multiples façons. Mais si nous voulons mettre un peu d'ordre dans ces recherches et déterminer dans quelles limites les changements de structure depuis les plus simples jusqu'aux plus profonds retentissent sur l'activité vitaminique, nous sommes amenés tout naturellement à envisager l'isomorphisme. C'est ce que nous montrerons tout d'abord.

II. — Remplacement d'un atome par un isotope.

Bien qu'il s'agisse là d'un procédé déjà très exploité en biochimie, pour suivre le sort de divers composés « marqués » dans l'organisme (composés à deutérium, à phosphore radioactif, etc.), il ne semble pas, à ma connaissance du moins, qu'une telle méthode ait été appliquée à l'étude des vitamines. Il s'agit là, en tout cas, d'une sorte de cas limite, qui très probablement ne modifierait en rien l'activité physiologique des vitamines. C'est au moins ce que l'on a toujours admis implicitement dans les études sur le métabolisme à l'aide de corps marqués.

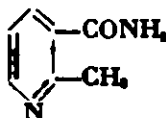
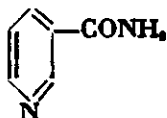
III. — Addition ou enlèvement d'hydrogène.

L'addition ou l'enlèvement d'hydrogène entraîne un remaniement moléculaire qui n'est autre qu'une réduction ou une oxydation. Nous n'insisterons pas sur cette transformation dont les conséquences physiologiques sont en général aisément prévisibles : si le phénomène est réversible, l'activité est conservée (cas de l'acide ascorbique et de l'acide déhydroascorbique, tous deux également antiscorbutiques) ; si le phénomène est irréversible, l'activité disparaît (cas de perhydrovitamine A par exemple, où toutes les doubles liaisons sont saturées par des H).

IV. — *Passage à un homologue. Influence du radical méthyle.*

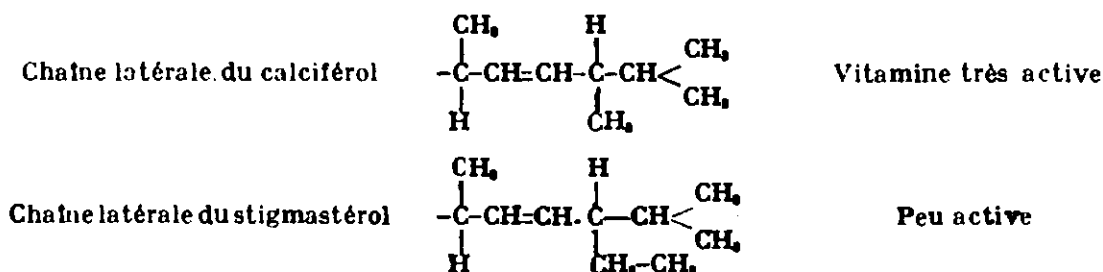
Après l'atome d'hydrogène, le radical méthyle ou le chaînon méthylène représente le groupement le plus léger auquel on puisse s'adresser pour modifier la structure d'un composé organique quelconque.

Mais les conséquences physiologiques d'une si simple altération apparente peuvent être considérables. Ainsi l'amide nicotinique, vitamine antipellagreuse, perd son activité par addition d'un méthyle en 2. (Dornow, 1).

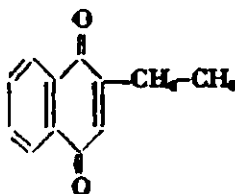
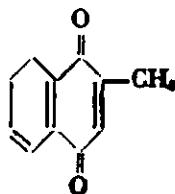


Amide de l'acide β-pyridine-carbonique

Même relatif à une simple chaîne latérale, le passage à l'homologue supérieur peut abaisser beaucoup l'activité vitaminique. Les activités comparées antirachitiques du calciférol et de la vitamine D dérivée du stigmastérol en témoignent (2) :



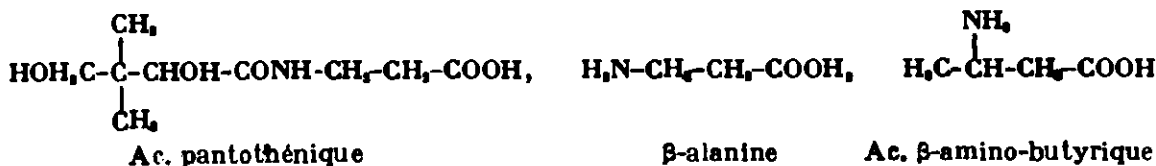
De même, le passage de la 2-méthyl-naphtoquinone à la 2-éthyl-naphtoquinone correspond à un abaissement de 1 à 1/500 de l'activité vitaminique K (3).



Par contre, si l'on ajoute un méthyle à l'aneurine (vitamine B₁), on accroît légèrement l'action antinévritique (4).

Ce qui prouve d'ailleurs que la vitamine naturelle ne correspond pas nécessairement à la disposition structurale la plus active. La vitamine K en fournit un autre exemple (voir plus bas).

En somme, on ne peut énoncer de règle générale sur le sens de la modification de l'activité vitaminique par addition d'un seul méthyle. Mais voici plus surprenant encore. Prenons la β-alanine, acide aminé constituant de l'acide pantothénique lui-même facteur de croissance (c'est-à-dire vitamine) pour la levure. Si, au lieu de ce corps, on ajoute au milieu de culture synthétique de l'acide β-aminobutyrique, on inhibe la croissance de la levure (5). Celle-ci ne peut plus synthétiser son acide pantothénique, qui pourra ne se former alors que par addition ultérieure de grande quantité de β-alanine.



Il ne s'agit plus là, comme on le voit, d'un abaissement d'activité ou même de sa disparition complète par addition d'un méthyle mais d'un véritable renversement de l'action vitaminique, puisque son effet essentiel est d'augmenter considérablement les exigences d'un organisme en la vitamine correspondante. On a affaire en somme à deux composés qui forment un véritable couple antagoniste au point de vue physiologique, et qui sont chimiquement très voisins. C'est ici qu'il faut s'arrêter un instant.

Sans doute, leur ressemblance chimique est évidente, puisque ces deux composés ne diffèrent que par un méthyle, que leurs groupements fonctionnels sont par ailleurs inaltérés. Mais ils n'ont plus le même encombrement spatial ni la même forme moléculaire, car en introduisant un méthyle dans la molécule primitive, nous avons au moins augmenté une de ses dimensions, CH₃, ayant un rayon de 2,0 Å (6). Certes, pour un gros édifice comme celui d'un stérol ou de l'aneurine (vitamine B₁), la forme générale de l'ensemble sera peu affectée; mais il n'en sera évidemment plus de même pour une petite molécule telle que la β-alanine. Alors, si nous voulons, comme il est naturel dans une première série d'expériences, éviter de trop grandes déformations moléculaires, conserver une certaine *ressemblance de forme* avec la vitamine naturelle, où devons-nous nous arrêter dans la voie des altérations de structure? Quelles seront les transformations, substitutions chimiques permises? Toute réponse sera forcément arbitraire, si nous ne définissons pas la ressemblance elle-même; nous devrons nous contenter de présomptions vagues et incertaines, si nous ne cherchons pas un critère précis pour comparer les formes et les dimensions moléculaires. Or, nous trouverons un tel critère dans l'*isomorphisme*, notion d'origine cristallographique.

V. — L'isomorphisme des composés organiques.

Parmi tous les composés organiques qui sont au moins miscibles à l'état liquide ou en fusion, il y en a très peu qui soient miscibles à l'état solide, c'est-à-dire susceptibles de fournir des cristaux mixtes. Cela implique une certaine analogie de forme et des dimensions voisines entre les molécules. Et même la syncrystallisation de 2 substances A et B n'apparaît le plus souvent qu'entre certaines limites de composition du mélange A/B (miscibilité restreinte ou imparfaite). Lorsque cette miscibilité à l'état solide existe pour toutes proportions du mélange, nous avons affaire à l'isomorphisme (miscibilité parfaite). Il s'agit bien là d'une notion expérimentale. Pratiquement la miscibilité à l'état solide et l'isomorphisme seront décelés par le tracé des diagrammes d'analyse thermique de leurs mélanges. La méthode consiste essentiellement à construire les courbes des points de fusion commençante et des points de solidification commençante en fonction de la composition du mélange A-B. (Voir Duhem, *loc. cit.*)

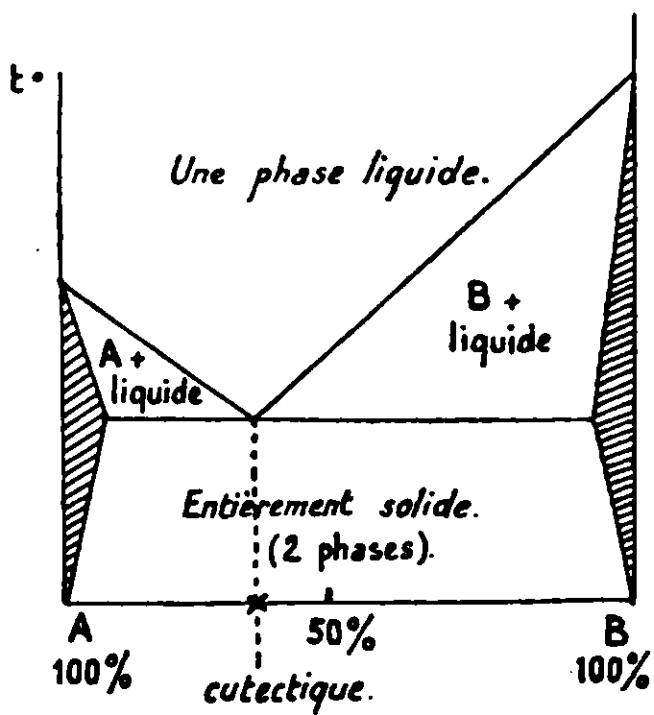


Fig. 1

Dans le cas le plus général, on obtient un diagramme à eutectique du type de la figure 1 par exemple. Le domaine des cristaux mixtes est pratiquement négligeable (zone hachurée sur les bords). Dans le cas de miscibilité restreinte, il s'étendra par exemple comme sur la figure 2, tandis que le domaine des 2 phases solides se resserrera. Ce dernier disparaîtra enfin complètement dans le cas de l'isomorphisme

pur (fig. 3), où l'état solide ne comporte plus pratiquement que des mélanges à une seule phase. On a décrit diverses techniques pour la détermination de ces diagrammes. Au laboratoire, nous utilisons celle de Rheinboldt et Kirschein (7).

Nous allons donc prendre comme fil conducteur l'*isomorphisme* et rechercher ce que devient l'activité vitaminique lorsque l'on fait subir aux composés naturels des changements compatibles avec la syncrystallisation en toutes proportions.

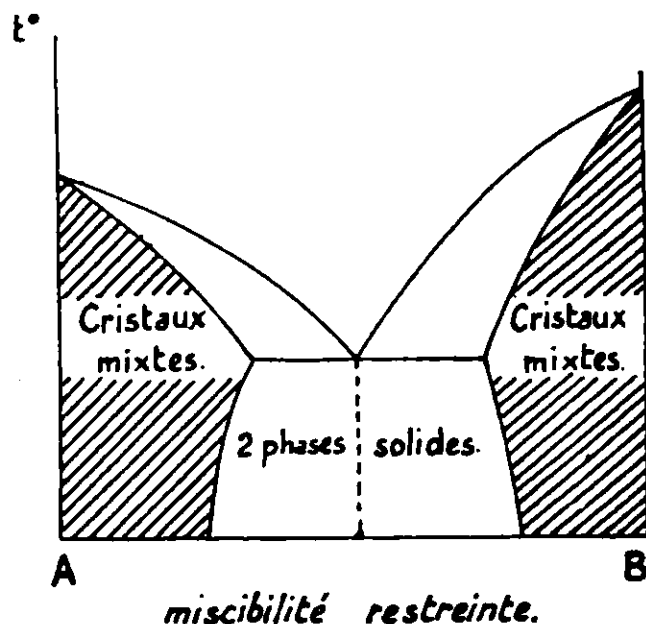


Fig. 2

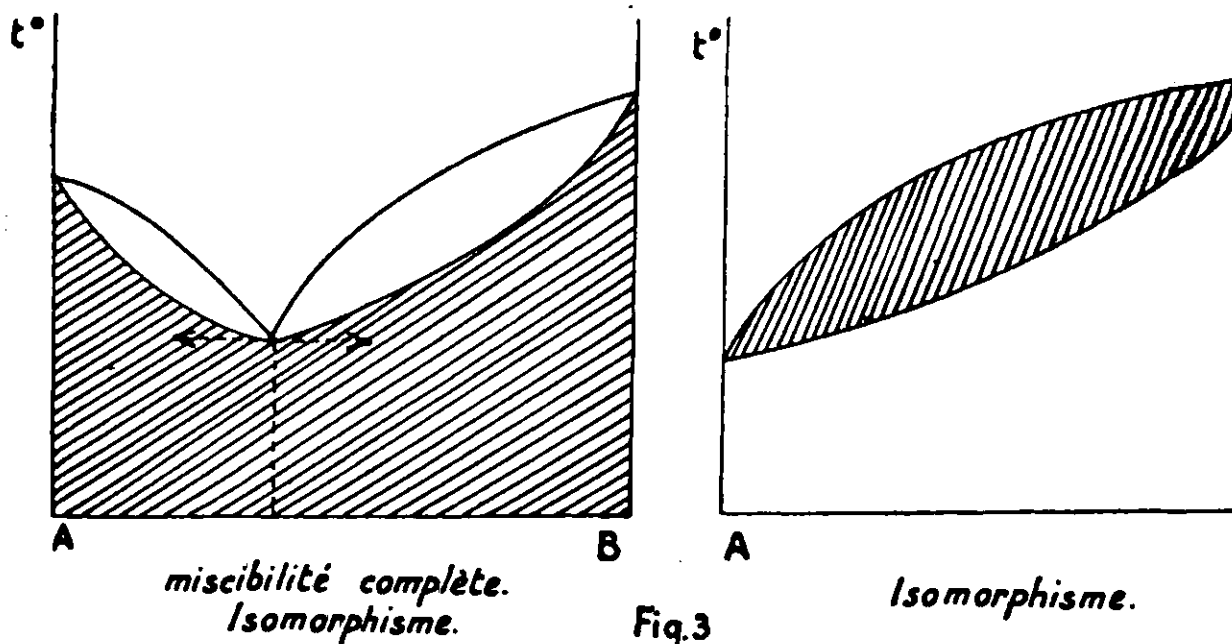
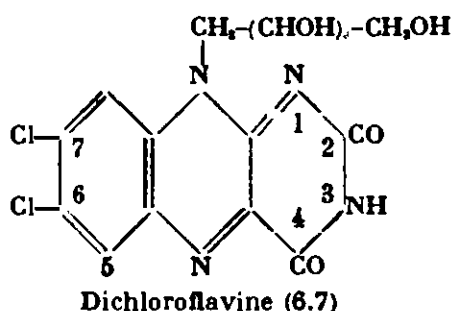
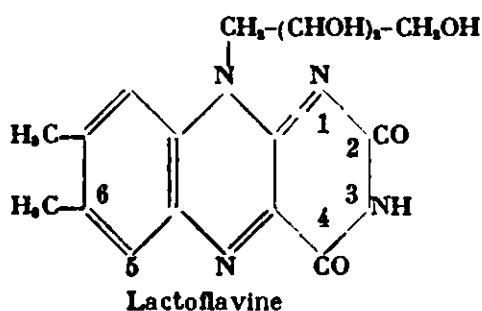


Fig. 3

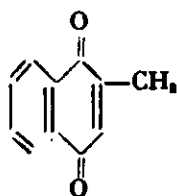
VI. — Substitution de groupes conservant l'isomorphisme.

A la suite des observations de Grimm (voir à ce sujet l'exposé général de Lettré, *loc. cit.*), on sait que la substitution d'un chlore à un groupe méthyle conserve en général l'isomorphisme de la molécule. Si nous réalisons avec R. Kuhn une telle transformation sur les 2 groupes méthyles de la lactoflavine, nous aboutissons à un corps capable de s'opposer à l'action de la lactoflavine elle-même sur la croissance d'un bacille lactique de *steptobacterium plantarum* (9) :

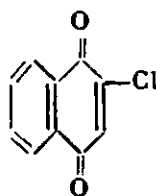


Il s'agit bien là d'un nouvel exemple d'*antagonisme* : la croissance de *S. plan-tarum* empêchée par 10^{-4} de dichloroflavine est rétablie par 10^{-4} de lactoflavine dans un milieu synthétique.

Dans notre laboratoire, M^{lle} Vinet a tenté la même expérience à partir de la méthyle-naphtoquinone, et de la chloronaphtoquinone, dont elle a d'abord vérifié l'isomorphisme (8) :



Méthyl-2-naphtoquinone



Chloro-2-naphtoquinone

On sait que le premier de ces composés peut être considéré comme un facteur de croissance pour le Bacille de Jones (10) et pour le Bactérium Coli (11). M^{lle} Vinet a même pu retrouver une légère action favorable pour l'*Aspergillus Niger* à partir de 10^{-4} . Mais ce même corps est un *bactériostatique* à des concentrations légèrement supérieures : à partir de 10^{-3} pour l'*Aspergillus Niger* et 2×10^{-3} pour le Bactérium Coli, l'effet inhibiteur est déjà sensible. Si nous passons à la chloro-naphtoquinone, l'effet inhibiteur est beaucoup plus intense. Nous pouvons diviser cette concentration limite par 5. Mais là, on n'a pu mettre en évidence un *antagonisme* entre ces deux composés, sans doute à cause de l'effet rapidement inhibiteur de la 2-méthyl-naphtoquinone elle-même. On trouve un parallélisme assez remarquable de cette action comparée de la méthyl et de la chloro-naphtoquinone lorsque l'on s'adresse au phénomène de la coagulation. La méthyl-naphtoquinone est la plus active des vitamines K, c'est-à-dire des vitamines antihémorragiques. Si l'on fait ingérer à un lapin de 2 kg, 50 mg de chloro-naphtoquinone, on obtient déjà un ralentissement très net de la coagulation. Mais cet effet peut être obtenu avec des doses légèrement plus fortes (100 mg) de 2 méthyl-naphtoquinone *per os* (Voir Bull. Soc. ch. biol. sous presse, 1945).

Cet exemple est propre à nous faire sentir la parenté qu'il y a entre un facteur de croissance ou une vitamine et un inhibiteur ou une « antivitamine » : le renversement de l'action peut être obtenu, soit par un excès de vitamine elle-même, soit à une concentration plus faible par certains corps chimiquement très voisins. La seule différence est que ce second corps est incapable de remplacer le premier dans son action vitaminique proprement dite : ainsi chez le Poulet carencé en vitamine K, la chloronaphtoquinone est incapable de raccourcir le temps de coagulation, même à doses élevées (10 mg) (la méthyl-naphtoquinone agissant à partir de 0,001 mg (*)).

On peut reprendre ici une vieille image due à H. Fisher et comparer la vitamine ou le facteur de croissance à une bonne clé qui ouvre une serrure, tandis que l'anti-vitamine ou l'agent bactériostatique ne l'ouvre pas ; c'est seulement une *mauvaise clé* qui entre bien dans la serrure, dont elle *bloque le mécanisme* sans pouvoir l'ouvrir. Mais la bonne clé peut encore *chasser la mauvaise*. On se représente ainsi qu'une certaine analogie de forme soit nécessaire entre deux corps antagonistes. Nous venons de voir que cette conformité des structures peut être exactement représentée par l'isomorphisme.

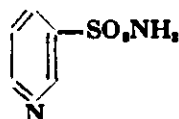
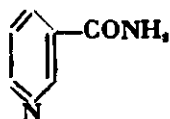
On peut également retrouver l'isomorphisme en examinant l'exemple désormais classique de l'antagonisme sulfanilamide-acide *p*-aminobenzoïque (vitamine H') découvert par Woods (12) et Fildes (13). Dans ce cas, l'anti-vitamine fut connue avant le facteur de croissance qu'elle inhibe. (Tréfouel et M^{me}, Nitti et Bovet, 1935.) (14).

(*) Il y a même des cas où cette différence peut manquer ; plus bas on verra l'acide pyridine-sulfonique agir tantôt comme antagoniste, tantôt en synergie avec l'amide nicotinique. (ERLENMEYER et COLLABORATEURS, *Helv.*, 1942, 25, 1066.)

La sulfanilamide et l'acide *p*-amino-benzoïque ne sont pas isomorphes, mais, comme R. Kuhn l'a montré (voir R. Kuhn, conférence 1942) leurs éthyldates-méthylacétylés le sont.

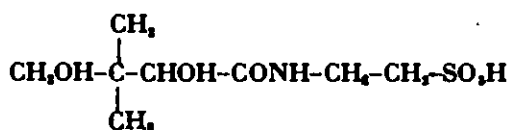
Comme précédemment, on constate que la vitamine H' elle-même à doses suffisantes (1 0/0) est bactériostatique (voir Aubagen) (15).

Sur ce même modèle d'antagonisme, on a cherché à en constituer d'autres. C'est ainsi que, pour l'opposer à l'amide nicotinique (vitamine P.P.), on a préparé la pyridine-3-sulfonamide :



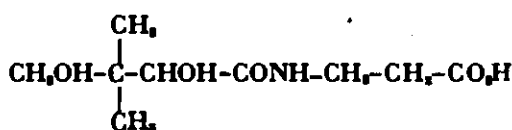
Lwoff et ses collaborateurs (16) n'ont pu mettre en évidence l'antagonisme de ces deux corps sur la croissance bactérienne du *Proteus* ni de *B. Coli*, trouvé cependant par Mc Ilwain (17) dans le cas de *B. Coli*. Cet antagonisme est donc assez restreint comme il ressort des nouvelles expériences d'Erlenmeyer, Bloch et Kiefer (25), qui l'ont constaté avec *Staphylococcus Aureus*. Chez ce dernier, d'ailleurs, seul l'amide est bactériostatique et non l'acide sulfonique lui-même.

D'autre part, R. Kuhn, Wieland et Möller (19) ont préparé l'acide sulfo-pantothénique qui s'est comporté comme un antagonisme de l'acide pantothénique vis-à-vis de *Strept. plantarum*.



Acide sulfo-pantothénique
500 molécules

contre



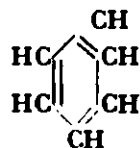
Acide pantothénique
1 molécule

Aucune action inhibitrice de l'acide sulfo-pantothénique n'a pu, par contre, être mise en évidence encore sur le Rat pour lequel l'acide pantothénique est une vitamine.

Nous allons envisager dans le cadre de l'isomorphisme la substitution de cycles entiers dans des molécules actives.

VII. — Substitution de cycles entiers « aromatiques »-Isostérie.

On a tendance aujourd'hui à réserver le nom d'*isostérie* à l'équivalence des propriétés physico-chimiques de composés comprenant l'un ou l'autre des cycles à caractère aromatique. Citons, par exemple, les cycles suivants :



ou



(thiophène)



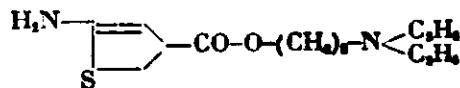
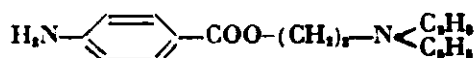
ou



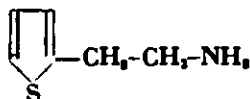
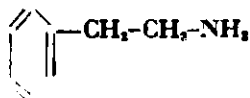
(thiazole)

Dans ces exemples, on passe d'un cycle hexagonal à l'*isostère* pentagonal en remplaçant un $-\text{CH}=\text{CH}-$ par S. On admet aujourd'hui avec Hückel que tous ces cycles renferment 6 électrons de la seconde espèce en cycle fermé. (Soit 3 doubles liaisons, soit 2 doubles liaisons et un doublet disponible sur l'hétéroatome ici le soufre.) Tous ces cycles sont plans. Leurs dérivés correspondants sont presque toujours *isomorphes*.

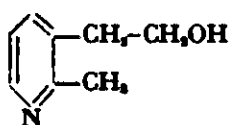
Or, cette équivalence des propriétés physico-chimiques de composés bâtis sur l'un ou l'autre de ces cycles aromatiques a déjà été étendue à leurs propriétés physiologiques. La pharmacologie en fournit déjà de nombreux exemples. Citons, par exemple, la novocaïne et son isostère thiofénique, qui ont le même degré d'activité comme anesthésiques locaux (20) :



De même, Barger et Lasson (21) ont montré que la phényléthylamine et la thio-phényléthylamine possèdent des propriétés sympathomimétiques très voisines.

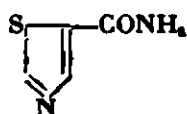
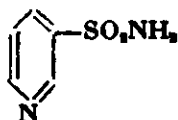


La première recherche de vitamines « isostères » paraît due à Schmelkes (22) en 1939, qui prépare une vitamine B, encore active en remplaçant le noyau thiazole par un noyau pyridinique portant les mêmes substitutions :

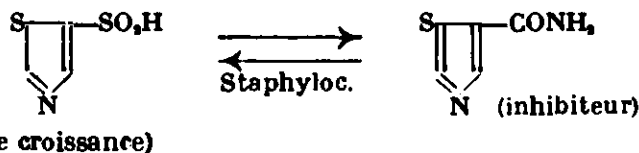


Dans ce même travail, l'acide thiazole-5-carbonique et son amide étaient déjà mentionnés comme isostères de l'acide et de l'amide nicotinique respectivement (vitamines P.P.). L'isostère thiophénique a environ 1/10.000 de l'activité antipellagreuse de l'amide nicotinique sur le Chien carencé (Elvehjem) (23). Mais il faut s'arrêter un instant aux effets extrêmement curieux de cet « isostère » de l'amide nicotinique sur la croissance de bactéries diverses. Notons d'abord que ces deux isostères ne sont pas des isomorphes au sens strict, comme l'analyse thermique l'a révélé à Erlenmeyer, Schmid et Kleber (24).

Sur *Staphyl. aureus*, le dérivé thiophénique est non seulement incapable de remplacer l'amide nicotinique, mais encore présente une action antagoniste vis-à-vis de celle-ci. On voit donc là apparaître un renversement d'action d'un isostère à l'autre, comme avec le passage d'un dérivé méthylé à un dérivé chloré isomorphe (lactoflavine et chloroflavine). Mais, par contre, chez *Proteus vulgaris*, l'amide thiophénique est capable de neutraliser l'effet bactériostatique du dérivé sulfonique déjà signalé, l'amide de l'acide pyridine-3-sulfonique :



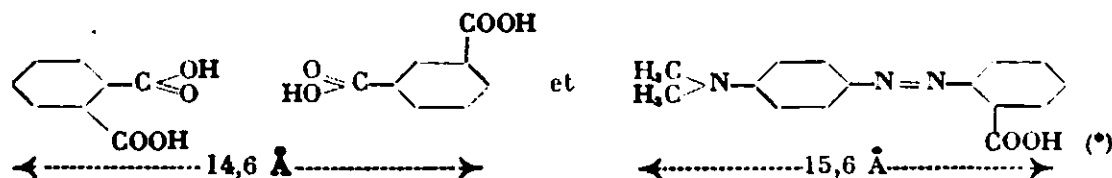
Cette remarque a conduit Erlenmeyer et ses collaborateurs (25) à préparer l'acide thiazole-5-sulfonique qui offre relativement au précédent un nouveau renversement d'action sur la croissance de *Staphyl. aureus* et devenir de ce fait un véritable facteur de croissance. Il peut, en effet, remplacer l'amide nicotinique.



Dans tous les exemples précédents, on voit que c'est l'ensemble de la molécule avec sa forme et ses dimensions, qui compte au point de vue physiologique plutôt que la nature même des atomes constitutifs. Mais il nous faut envisager maintenant des cas où seule, une partie de la molécule demeure intacte ou seulement isomorphe avec le composé primitif.

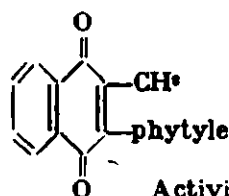
VIII. — Autres modifications ne laissant intacte qu'une partie de la molécule.

On a décrit des phénomènes de syncrystallisation entre des substances dont la parenté chimique est peu évidente, mais où cependant une partie des molécules est commune, par exemple, acide phtalique et rouge de méthyle.

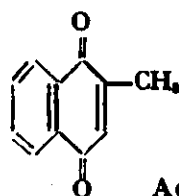


Il en est de même de la spécificité physiologique qui peut s'accommoder de changements en apparence tout à fait quelconque à condition qu'ils laissent cependant intacte une certaine partie de la molécule. C'est, par exemple, le cas de la vitamine K, naturelle, dont la grande chaîne phytyle en 3 s'est révélée non seulement inutile mais même légèrement nuisible à l'activité.

(*) L'association de 2 molécules d'acide phtalique a des dimensions très voisines de celle du rouge de méthyle. (NEUHAUS, *Zeit. Krist.*, 1941, 103, 297.)



Activité : 1



Activité : 3 à 4

Prenons garde d'ailleurs de ne pas généraliser un tel fait, car la grande chaîne phytyle du tocophérole est au contraire tout à fait indispensable à l'activité vitaminique E.

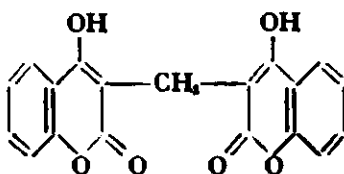
Si l'on se tourne maintenant vers le groupe des inhibiteurs de la croissance bactérienne et singulièrement des anti-vitamines H' c'est-à-dire des antagonistes de l'acide paramino-benzoïque dont le nombre et la variété sont considérables, on conclura à une spécificité physiologique beaucoup moins étroite. Le tableau suivant où sont classés sous trois rubriques les anti-vitamines H' en témoigne; on y reconnaîtra les principaux médicaments sulfamidés actuels. (Voir tableau page suivante).

Au simple examen de ce tableau, on voit qu'il ne saurait plus être question d'*isomorphisme*, entre vitamine et antivitamine, loin de là. Cependant, la partie commune des sulfones mixtes par exemple, et de l'acide *p*-amino-benzoïque saute encore aux yeux. Ce qui est encore plus curieux, c'est de voir certains corps comme la sulfa-pyridine présenter une sorte de double antagonisme, l'un vis-à-vis de l'acide *p*-amino-benzoïque, l'autre vis-à-vis de l'amide nicotinique. West a pu montrer en effet (28) que la sulfa-pyridine pouvait s'opposer chez le Chien pellagreux à sa guérison par la vitamine PP. Voilà donc un corps dont les propriétés physiologiques peuvent s'interpréter par sa double face chimique, qui en fait à la fois une antivitamine H' et une antivitamine PP. Cela peut nous inciter à envisager une hypothèse relativement à l'activité remarquable de diverses molécules doubles, symétriques, comme la diphenyl-sulfone, par exemple, la plus active de toutes les antivitamines H' (29).

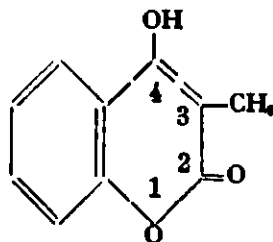
Peut-être l'activité privilégiée de la molécule double réside-t-elle avant tout dans la probabilité accrue qu'elle possède de pénétrer « dans la serrure » par l'une ou l'autre de ses faces identiques?

IX. — Les antivitamines K, molécules doubles.

En tout cas, la considération des molécules doubles nous a conduits avec Ch. Mentzer, à de curieuses constatations à propos de ce que nous avons appelé les antivitamines K. On sait que le poison du « mélilot gâté » responsable de la maladie hémorragique contractée par les animaux (Lapins en particulier) qui ingèrent ce fourrage est une molécule symétrique dérivée de la coumarine, la méthylène-bis-oxycoumarine (30).

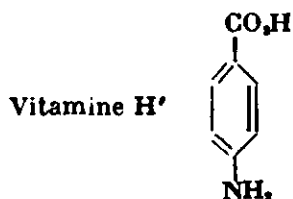


L'action de cette substance est exactement opposée à celle des vitamines K : elle abaisse, par ingestion, la teneur en prothrombine du sang circulant. Nous avons reconnu au laboratoire que cette action pouvait être partiellement inhibée par des doses suffisantes de vitamine K ou même par la méthyl-3-oxy-4-coumarine (31) :

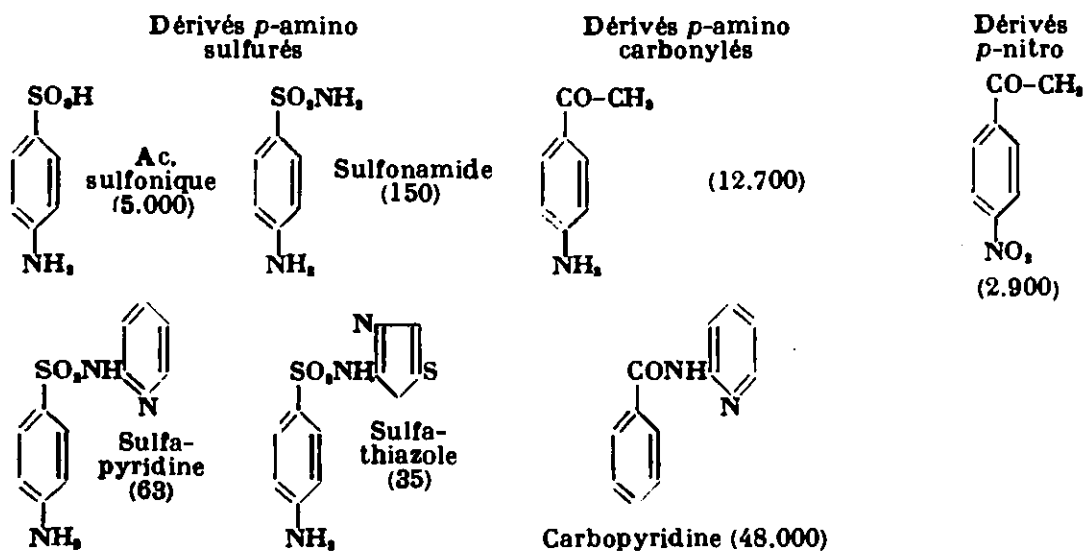


Malheureusement, nous n'avons pu encore vérifier si ce dernier produit possédait vis-à-vis du Poulet carencé une certaine activité vitaminique K. En tout cas, frappés par le véritable renversement d'activité que provoque ici le doublement

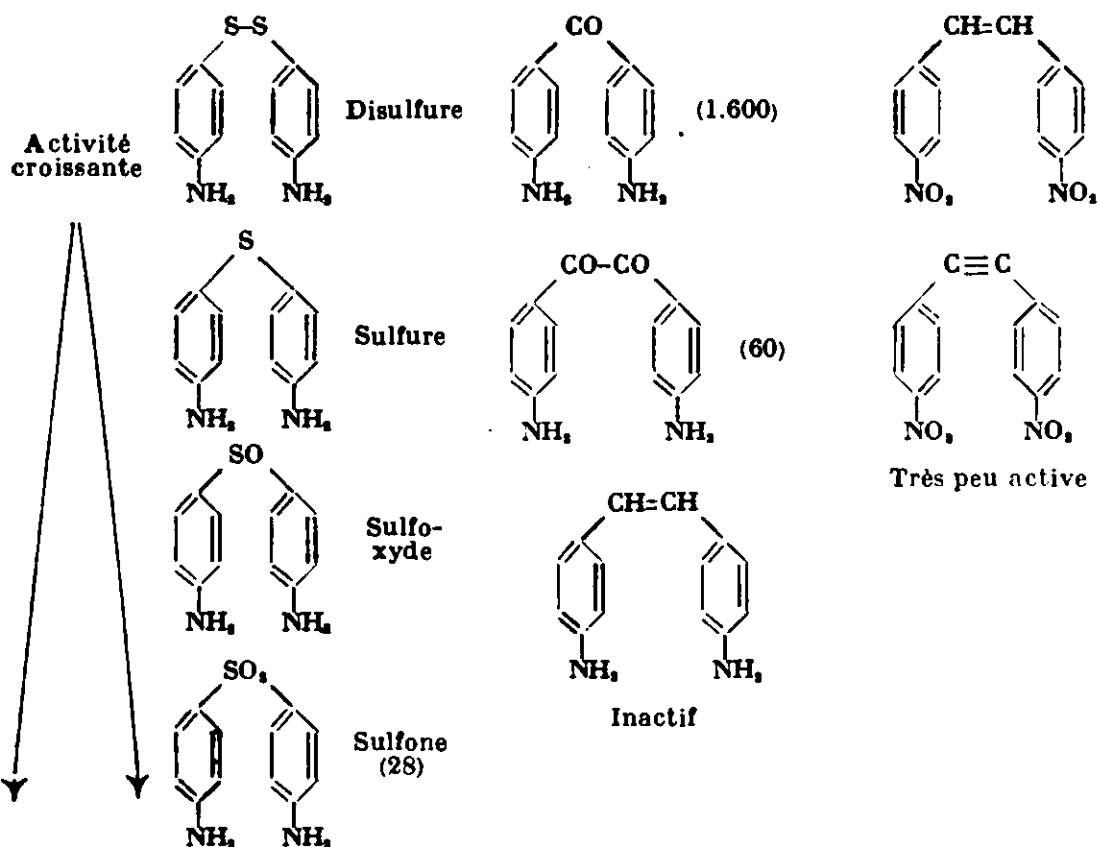
Tableau des principales anti-vitamines H'



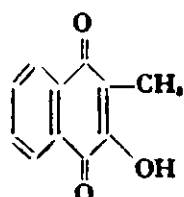
Activité désignée par nombre de molécules d'antivitamine bloquant 1 molécule de vitamine H' (50 0/0 d'inhibition sur la croissance du *Strepto planlaxm*. Chiffres de R. Kuhn et coll., 26-27).



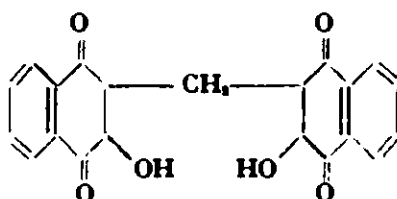
Molécules symétriques



de la molécule, nous avons cherché à généraliser ce fait; nous nous sommes adressés au phticol, première vitamine K connue, la méthyle-2-oxy-3-naphtoquinone-1.4 (3) et en préparant la méthylène-bis-oxy-3-naphtoquinone, nous avons retrouvé un produit abaissant la prothrombine, c'est-à-dire une antivitamine K (32):



Vitamine K



Anti-vitamine K

C'est là le premier exemple d'un couple antagoniste vitamine-antivitamine auquel des animaux supérieurs (*) sont sensibles.

Il est curieux de constater que dans des domaines si différents, celui de la croissance microbienne, et celui de la coagulation sanguine, une transformation chimique du même type, le doublement moléculaire, aboutit à un même renversement des actions physiologiques.

IX. — Conclusions.

Nous voici au terme d'un exposé forcément incomplet dont le but essentiel était de mettre un peu d'ordre dans le vaste problème des rapports activité vitaminique et constitution chimique. Nous nous sommes astreints à n'envisager que les modifications de structure qui respectaient d'aussi près que possible l'isomorphisme, c'est-à-dire en fait l'encombrement et la forme générale de la molécule. Nous avons vu comment cette notion d'origine physique très précise s'est révélée tantôt un principe de classification, qui a permis de comprendre dans un même groupe la *p*-amino-phénylsulfamide et l'acide *p*-aminobenzoïque, tantôt une hypothèse de travail, qui a suggéré par exemple à R. Kuhn l'essai de la dichloroflavine, isomorphe de la vitamine B₁. Avec l'isomorphisme nous voyons ainsi se concrétiser les liens qui unissent la chimiothérapie à la biochimie des vitamines, nous comprenons mieux l'appui mutuel que ces deux sciences encore jeunes peuvent se prêter. Nous voyons comment orienter la recherche chimique de nouveaux agents antibactériens. Il nous faudra modeler en quelque sorte sur les vitamines naturelles des composés divers, parmi lesquels se trouveront sans doute un jour d'intéressants médicaments.

Mais du point de vue biochimique pur, il n'y a pas moins de profit à prendre en considération l'isomorphisme et ses conséquences physiologiques. On sait que l'emploi des inhibiteurs des diastases a fait faire un grand pas à la connaissance des systèmes enzymatiques. (Voir McIlwain, 1943, *loc. cit.*) La possession des « anti-vitamines » accroîtra encore le progrès dans ce sens. Déjà les sulfamidés ont permis d'entrevoir le rôle de l'acide *p*-amino-benzoïque dans la respiration bactérienne. (Voir Nitti, *loc. cit.*) Quant au fait que deux corps de formes et de dimensions très voisines puissent être doués d'une action physiologique opposée et se comporter en véritables antagonistes, il dépasse singulièrement le domaine des vitamines: dans les phénomènes diastasiques, il n'est pas nouveau (33). Il s'agit là d'une concurrence entre deux corps « adaptés » au même réactif. Mais une fois engagé dans le cycle des réactions vitales, l'un d'eux, l'antivitamine est incapable d'en assurer le déroulement normal. C'est que toujours en biologie les réactions sont enchaînées les unes aux autres. Et ce sont bien des réactions enzymatiques auxquelles on a affaire ici. Nous savons bien aujourd'hui que les vitamines sont pour la plupart des constituants des systèmes diastasiques: la vitamine PP est un constituant de la co-zymase, la vitamine B₁ de la cocarboxylase, la vitamine B₁₂ du ferment jaune respiratoire. Que ces processus enzymatiques comprennent eux-mêmes plusieurs stades, c'est bien ce que vient confirmer l'existence des antivitamines, capables sans doute de fixer le substrat, mais en tout cas incapables de le « métaboliser » jusqu'à son terme normal, jusqu'à l'état où doit le prendre un autre système diastasique. Les exemples précédents montrent que la forme générale et les dimensions moléculaires jouent un rôle essentiel dans le premier stade de la réaction diastasique, la fixation du substrat très probablement. Même si nous avons dû

(*) En cours de rédaction, j'ai connaissance d'un travail de WOOLLEY et KRAMPITZ (*Journ. exp. Med.*, 1943, 78, 333, analysé au *Journ. Am. med. Assos.*, 1944, 124, 1137). Et où l'acide gluco-ascorbique est décrit comme producteur de scorbut chez le Rat et la Souris. C'est là un nouvel exemple d'action vitaminique inversée chez des animaux supérieurs par un faible changement de constitution chimique. L'acide gluco-ascorbique ne diffère de la vitamine C que par l'adjonction d'un chaînon -CHOH.

sortir du cadre strict de l'isomorphisme, avec les antivitamines H' si diverses nous n'avons eu aucune peine à reconnaître la partie commune seulement isomorphe de la vitamine H' et de ses inhibiteurs. Reprenant l'image si commode de la clé, nous dirions que dans une clé, il n'y a qu'une partie essentielle, c'est celle qui pénètre dans la serrure.

Mais de toute évidence, nous ne pouvons nous contenter de considérations spatiales pour interpréter les variations d'activité en fonction de la constitution chimique. Il faudra bien pouvoir rendre compte de la différence entre une vitamine et une antivitamine correspondante. Sans doute, la substitution d'un chlore à un méthyle (cf vitamine B₁) a chimiquement des conséquences évidentes. Le cas de la molécule double est également très suggestif. Mais déjà la substitution d'un SO₃H à un radical COOH, également acide, est plus difficile à interpréter. Quant au groupe de l'amide nicotinique, il nous a fourni des exemples remarquables, dans lesquels nous n'apercevons aucune prévision raisonnable touchant le sens même de l'activité de tel ou tel isostère de la vitamine naturelle.

Cela pourrait paraître un peu humiliant pour les biochimistes. Mais cette position n'est que provisoire. En attendant, pour se consoler, on serait tenté d'invoquer à nouveau les microbes eux-mêmes, comme J. Bertrand lorsqu'il défendait Pasteur et de dire que ceux-ci aussi s'y trompent. C'est même grâce à cela que nous sommes parfois vainqueurs dans la lutte entreprise contre eux.

1° Ouvrages et exposés généraux (ordre alphabétique).

P. CASPARIS, Les anti-vitamines comme médicaments. *Zeit. f. Vitaminfor.*, 1942, 12, 362. — P. DUHEM. Thermodynamique et chimie. Ivol., Paris. — K. JENSEN et K. SCHMITH. Rapports entre constitution chimique et activité bactériostatique des sultonamides. *Zeit. f. Immun. Forsch.*, 1942, 102, 261-299. — R. KUHN. Vitamines et médicaments. *Die Chemie*, 1942, p. 1 à 20. — LETTRE. Isomorphie, racémie partielle et spécificité physiologique. *Ergeb. d. Enzymfor.*, 1943, 9, 1-13. — MAC ILLWAIN H. Biochemistry and chemotherapy. *Nature* (Londres), 1943, 151, 270-273. — Ch. MENTZER. L'évolution actuelle de la biochimie et ses conséquences thérapeutiques. *Rev. Scientif.*, 1943, p. 461-465. — F. NITTI. Sulfamides et anti-sulfamides. *Bull. Soc. Philomath.*, 1942, 184, 124 à 144. — WAGNER-JAUREGG. Les nouvelles conceptions de la biochimie et les problèmes de la chimiothérapie. *Naturwiss.*, 1943, 31, 344.

2° Travaux originaux (par ordre de citation).

(1) DORNOW, *Ber.*, 1940, 73, 78. — (2) LETTRE et INHOFFEN, *Sterine, Gallensäure u. Verwandte Naturstoffe*, 1 vol., Stuttgart, 1936. — (3) L. FISHER, M. TISHLER et W. L. SAMPSON, *Journ. biol. Chem.*, 1941, 137, 659-692. — (4) F. SCHULTZ, *Zeit. Physiol. Chem.*, 1940, 235, 113. — (5) NIELSEN, *Naturwiss.*, 1943, 31, 146 et 235. — (6) PAULING, *Forts. der chem. organ. Naturstoffe* (Vienne), 1939, 111, 203-235. — (7) RHEINOLDT et KIRCHEISEN, *J. prakt. Chemie*, 1926, 118, 199 et 348. — (8) M^{lle} A. VINET, *C. B. Soc. biol.*, Fév. 1945, sous presse. — (9) R. KUHN, WEYGANT et MOLLER, *Ber.*, 1943, 76, 1044. — (10) WOOLLEY et MCCARTER, *Procees. Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, 45, 357. — (11) SCHMIDT et BÜCHINO, *Klin. Wochens.*, 1942, 1, 411. — (12) WOODS, *Brit. Journ. exp. Path.*, 1940 (avril), 21, 84, aussi McILWAIN, *id.*, 31, 136 (juin 1940). — (13) WOODS et FILDÉS, *Chem. and Ind.*, 1940, p. 133 et *Nature*, 1940, 148, 838. — (14) TREFOUEL et M^{me}, F. NITTI et D. BOVET, *Comp. rend. Soc. Biol.*, 1935, 120, 756. — (15) E. AUHAGEN, *Zeit. physiol. Chem.*, 1943, 377, 197. — (16) MATTI, NITTI et COLLABORATEURS, *Ann. Inst. Pasteur*, 1941, p. 118. — (17) McILWAIN, *Brit. Journ. exp. Pathol.*, 1940, 31, 136. — (18) H. ERLÉNMEYER et WÜBOLER, *Helv. chim. Acta*, 1942, 25, 249. — (19) R. KUHN, WIELAND et MOLLER, *Ber.*, 1941, 74, 1605. — (20) STEINKOPF et OSE, *Ann. Chem.*, 1926, 448, 205. — (21) BARGER et LASSON, *Chem. Soc. (Londres)*, 1938, p. 2100. — (22) SCHMELKES, *Science*, 1939, 90, 113. — (23) EL, VEJEM, *Physiol. Rev.*, 1940, 20, 249. — (24) ERLÉNMEYER, SCHMID et KLEBER, *Helv. chim. Acta*, 1942, 25, 375. — (25) ERLÉNMEYER, BLOCH et KIEFER, *Helv. chim. Acta*, 1942, 25, 1066. — (26) R. KUHN, WENDT et BEINERT, *Ber.*, 1942, 75, 713. — (27) R. KUHN, MOLLER et WENDT, *Ber.*, 1943, 76, 405. — (28) R. WEST, *Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 1941, 48, 369. — (29) FOURNEAU, TREFOUEL et M^{me}, NITTI et BOVET, *Bull. Ac. Méd.*, 1937, 118, 210 et aussi BUTTLE, STEPHENSON, SMITH, DEWINO et FOSTER, *The Lancet*, 1937, 232, 1331. — (30) STAHMANN, HUEBNER et LINK, *Journ. biol. Chem.*, 1941, 138, 513. — (31) P. MEUNIER et Ch. MENTZER, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1942, 24, 371. — (32) P. MEUNIER et Ch. MENTZER, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1943, 25, 384. — (33) QUASTEL et WOOLDRIDGE, *Bioch. Journ.*, 1928, 22, 689.

(Laboratoire de Chimie biologique
de la Faculté des Sciences de Paris,
P^r M. Javillier.)

EXTRAITS DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 25 MAI 1945.

Présidence de M. Henry GAULT, vice-président.

En ouvrant la séance, M. Henry GAULT, vice-président fait part du décès de notre Président, M. Marc TIFFENEAU, membre de l'Institut.

La *Société chimique de France* vient d'être de nouveau frappée, et combien cruellement en la personne de son Président, le Professeur Marc TIFFENEAU, Officier de la Légion d'Honneur, Professeur honoraire à la Faculté de Médecine, ancien Professeur à la Faculté des Sciences, membre de l'Académie des Sciences et de l'Académie de Médecine.

Il n'est pas un de nous qui n'ait ressenti une peine profonde, en apprenant hier, sa mort et les circonstances tragiques qui l'ont entourée.

Nous étions nombreux, il y a deux semaines, à nous presser autour de lui, le jour où, remettant à G. Dupont l'œuvre d'art que ses amis lui offraient en souvenir de son septennat, il lui adressait en termes délicats et qui venaient du cœur, les remerciements de la Société chimique. Il présidait encore il y a 15 jours, la séance de notre Société. Qui donc, en l'écoutant, eût pu se douter que ses jours étaient comptés et que son sourire, ce sourire amène avec lequel il accueillait tous ses amis, allait si tôt s'éteindre. Comment aurais-je pu moi-même penser que j'aurais aujourd'hui le triste privilège de rappeler, devant vous, brièvement, les principales étapes de sa vie, vie toute de travail et de simplicité, couronnée des succès les plus éclatants et les plus mérités, et aussi les grandes lignes de son œuvre scientifique.

M. TIFFENEAU était né à Mouy (Oise), en 1873. Après ses études secondaires à Beauvais, il entre à l'École supérieure de Pharmacie de Paris et devient, en 1895, préparateur des Travaux pratiques de chimie.

Licencié ès-sciences physiques, il obtient successivement en 1899, le diplôme de pharmacien; en 1907, le grade de docteur ès-sciences physiques; en 1910, le diplôme de docteur en médecine. Agrégé de pharmacodynamie la même année, il est aussi pharmacien en chef de l'hôpital Boucicaut puis de l'Hôtel-Dieu.

Il est appelé en 1924 à la chaire de chimie du P. C. N. et revient définitivement en 1926, comme professeur de pharmacologie, à la Faculté de Médecine, dont il est élu doyen en 1937.

Lauréat à deux reprises de l'Académie des Sciences, lauréat de la Faculté de Médecine, il entre à l'Académie de Médecine en 1927 et à l'Académie des Sciences en 1939.

La part active qu'il prenait à la vie scientifique de notre Société lui valut d'être appelé à notre Conseil dès 1913.

Secrétaire-adjoint en 1920, il devint Vice-Président en 1938 et fut élu à l'unanimité il y a trois mois, à la présidence de notre Société, présidence qu'il avait commencé d'exercer avec tant d'autorité et d'urbanité.

Ses travaux scientifiques se sont étendus à des domaines très divers.

Travaux de chimie organique pure et je veux rappeler ici avant tout ses études devenues classiques sur les phénomènes de transposition moléculaire auxquels son nom demeure attaché, sur la stéréochimie, la synthèse asymétrique, les dérivés organo-magnésiens, les halohydrures, les époxydes.

Travaux d'histoire de la chimie, et qui ne se souvient de la publication qu'il a faite de la correspondance de Gerhardt?

Travaux de pharmacodynamie relatifs, entre autres, aux relations entre la constitution chimique et l'activité pharmacodynamique.

Travaux enfin d'ordre biochimique et pathologique qui ont trait plus spécialement aux toxines microbiennes.

L'œuvre de M. Tiffeneau est considérable et variée. Marquée de toutes ses qualités innées : la clarté, la sincérité et le jugement critique, elle a attiré autour de lui de nombreux disciples dont plusieurs sont, à leur tour, devenus des maîtres.

Pour mener cette œuvre à bien, il n'a reculé devant aucun effort, devant aucune fatigue et son activité n'a eu d'autres limites, que celles de sa résistance physique.

Affable, bienveillant, secourable à tous, il se dépensait sans compter et n'a-t-il pas payé de sa vie l'immense labeur auquel il s'adonnait sans relâche.

Son érudition profonde, la sûreté de ses méthodes, l'ampleur et l'intérêt des résultats de ses recherches; l'inscrivent au premier rang des savants de notre pays; et ne dois-je pas rappeler aussi, qu'ouvert à toutes les créations de l'esprit, il s'associait avec enthousiasme aux manifestations les plus pures de l'Art.

Au nom de la Société Chimique de France, au nom de tous les amis qu'il comptait j'exprime à M^{me} TIFFENEAU nos sentiments de profonde affliction et de respectueuse sympathie; je l'assure elle et ses fils, que le nom et la noble figure de celui qui fut notre Président, resteront gravés dans notre mémoire et dans nos cœurs.

M. Henry GAULT annonce également la mort survenue en Allemagne de notre collègue André WAHL.

Le jour même où la *Société chimique de France* prend le deuil de son Président, nous recevons la confirmation officielle de la mort de notre collègue, le Professeur André WAHL, assassiné au camp d'Auschwitz. Cette fin tragique dans la chambre à gaz nous consterne et nous remplit d'horreur et je ne puis trouver de mots pour qualifier l'abominable forfait et les bourreaux qui n'ont pas craint de l'accomplir.

Leur victime était un homme pondéré, juste et doux. Il a succombé sous le poids de la haine aveugle alors qu'ayant surmonté la terrible crise qui avait failli l'emporter il y a 10 ans, il pouvait espérer poursuivre encore, dans la paix de son laboratoire, une œuvre scientifique riche et féconde.

André WAHL était né à Colmar en 1872.

Il fit toutes ses études à Nancy où sa famille était venue se fixer en 1883. Licencié ès-sciences physiques, diplômé de l'Institut de chimie de Nancy, il fut, après un court séjour dans le laboratoire de A. Haller, engagé comme chimiste de recherches à la Clayton Aniline Co où il travailla sous la direction de Green. Il revint à Nancy en 1900 comme préparateur de chimie tinctoriale et après avoir conquis brillamment son grade de docteur ès-sciences physiques avec un remarquable travail sur la nitration des esters acycliques, travail inspiré par L. Bouveault, il suivit ce dernier à Paris en qualité de préparateur. Il fut promu, en 1905, maître de conférences de chimie appliquée à la Faculté des Sciences de Lille, en 1907, maître de conférences de chimie tinctoriale à la Faculté des Sciences de Nancy, et enfin, en 1910, à cette même Faculté, professeur de chimie appliquée.

En 1913, il est appelé à la Direction du Service des Recherches de la Société des Matières colorantes de Saint-Denis, poste qu'il se verra contraint d'abandonner en 1940, en même temps que les lois raciales l'arrachaient à sa chaire de chimie tinctoriale au Conservatoire des Arts et Métiers, qu'il occupait depuis 1918.

A. WAHL, lauréat de l'Académie des Sciences en 1912 et en 1927, avait été nommé Officier de la Légion d'Honneur en 1934. Il avait été membre du Conseil de notre Société en 1913 et en 1928.

Les travaux de A. WAHL appartiennent surtout au domaine de la chimie organique générale et à celui de la chimie tinctoriale.

Dans le premier groupe, je citerai celles de ses études qui ont trait à l'obtention de dérivés nitrés acycliques, par nitration directe d'esters à fonction éthylnique ou cétoniques, d'esters α,β -dicétoniques et d' α,β -dicétones par sa méthode classique de nitrosation, d'esters β -cétoniques et celles aussi qui portent sur les chlorotoluènes, les chloroxylènes, les arylaminonaphtols et les dérivés naphtoquinoniques.

Dans le deuxième groupe, ses recherches sur les colorants indigoides, les colorants du stilbène, du triphénylméthane, sur l'emploi des acides naphtholsulfoniques à la production sur fibres de colorants azoïques, sont bien connus de tous les spécialistes de matières colorantes.

L'ensemble de ces recherches fera l'objet d'une notice qui sera publiée ultérieurement dans le Bulletin de la Société chimique.

A. WAHL, par ses éminentes qualités de chercheur, par la précision et la clarté de son enseignement et de ses exposés scientifiques, était l'un des maîtres écoutés de la chimie tinctoriale. Il s'y adonnait avec ardeur, et loin de limiter son activité aux problèmes industriels, il se passionnait pour les études relatives à la constitution des matières colorantes et à l'interdépendance de la couleur et de la structure atomique des molécules.

Je veux enfin rappeler la participation de A. WAHL à la diffusion de tous les travaux portant sur les matières colorantes et les industries d'application annexes.

Il dirigeait, en effet, depuis 1928, la Revue générale des Matières colorantes, teinture, blanchiment et apprêts, et tous les spécialistes de ces branches industrielles lui sont reconnaissants d'avoir contribué, par son autorité et ses efforts incessants, à maintenir et à développer la vieille revue de Lefèvre.

Au nom de la Société Chimique de France, en mon nom personnel, car j'étais son ami de longue date, je lui rends aujourd'hui le dernier hommage; sa mémoire sera fidèlement conservée parmi nous, j'en donne l'assurance à ses filles et à son fils; puisse le chagrin qui les accable être adouci par le retour au foyer de cette jeune femme, M^{me} H. WAHL, qui décida volontairement de lier son sort à celui

du malheureux déporté d'Auschwitz et qui, récompensée de son dévouement sublime, du moins a pu, elle, résister à l'effroyable épreuve.

Le Rédacteur en chef du bulletin lit ensuite la notice suivante rédigée par notre collègue M. ROSSILLON.

Le 11 février 1942, notre collègue Roger NETTER mourait au camp de concentration de Compiègne, tristement célèbre « camp de la mort lente ».

Roger NETTER était né à Neuilly-sur-Seine en 1904, d'une famille lorraine ayant opté pour la France en 1871.

Il fit ses études au collège Chaptal, puis à l'Ecole de Physique et Chimie de Paris, de 1923 à 1926.

Pendant son service militaire, il entra au laboratoire de Charles Moureu, au Collège de France où il resta jusqu'en 1930 et travailla sous la direction de Charles Dufraisse, sur l'isomérisation stéréochimique des α -bromo- β -éthoxybenzalacétophénone, et sur l'addition des amines sur les cétones α,β -éthyléniques halogénées.

En 1930, il quitta le laboratoire du Collège de France et la chimie organique pure.

Le reste de sa trop brève carrière fut entièrement consacré à la chimie biologique, et il partagea son activité entre la recherche scientifique et le travail industriel. Il entra d'abord aux laboratoires Octave Bailly, où il travailla sur l'adrénaline et sur la vitamine D. Avec M. Octave Bailly, il réussit à confirmer la présence de carotène dans les surrénales du Bœuf, en réalisant effectivement l'extraction et à montrer que ce carotène était riche en carotène β et qu'il était localisé dans la zone corticale des capsules surrénales.

En 1932, il quitta les Laboratoires Octave Bailly et devint le collaborateur de M^{me} Randoïn au laboratoire de physiologie de la nutrition, avec qui il publia en 1933, une revue de remise au point sur la question, alors assez obscure de la vitamine C.

Il reprit alors ses études sur le carotène et précisa (toujours avec M^{me} Randoïn) le seuil d'activité du carotène pur et montra que ce seuil est le même pour le carotène végétal et pour le carotène animal.

Roger Netter et M^{me} Randoïn étudièrent également les rôles respectifs des vitamines A et E et montrèrent que s'il paraît assez difficile d'entraver l'échéance des accidents de l'avitaminose A autrement que par l'administration à dose convenable de substances spécifiques, on peut cependant réaliser un régime totalement dépourvu de vitamines A, D et E assurant la survie du Rat pendant 8 à 12 mois (mais n'assurant pas la reproduction), ce qui montre le rôle important de l'équilibre alimentaire. Ce régime a même un effectif curatif sur l'avitaminose A. Ils montrèrent aussi qu'à certain moment de la croissance du jeune Rat, la vitamine A n'est pas absolument nécessaire alors que la vitamine B l'est.

En 1933, R. NETTER entra aux laboratoires Choay, tout en continuant à collaborer avec M^{me} Randoïn.

En 1934, il mit au point une technique pour obtenir d'une manière régulière des animaux atteints d'hypoglobulie expérimentale chronique, par intoxication saturnine. Il avait l'intention d'utiliser ces animaux à l'étude de l'activité des extraits hépatiques, mais il dû interrompre ses travaux pour se soigner pendant plusieurs mois dans un sanatorium. Sa méthode a été depuis employée par d'autres auteurs, sans que la priorité de NETTER soit mentionnée dans les publications principales.

Il travailla également sur l'insuline, étudia sa précipitation par l'acide chlorhydrique, et sa cristallisation sous forme de sels de nickel et de cobalt.

Après la catastrophe de 1940, R. NETTER retourna à Paris, négligeant les conseils de prudence qui lui furent donnés et reprit son poste. Il fut arrêté le 7 décembre 1941, et interné à Compiègne alors qu'il était déjà très affaibli par la maladie; les démarches de ses amis ne réussirent pas à le faire libérer. Son mauvais état de santé ne lui permit pas de résister longtemps au régime de famine auquel il était soumis et il mourut le 11 février 1942.

C'était un esprit curieux, fin, d'une grande culture générale, excellent chimiste, persévérant. Débordant d'intelligence et d'imagination, il se laissait facilement entraîner hors de son sujet. Il défendait ardemment, mais courtoisement ses opinions.

Le travail accompli par lui au cours de sa trop courte carrière doit nous faire déplorer sa fin prématurée. Nous pouvions attendre de lui de nouvelles et importantes contributions à la science chimique.

La Société Chimique de France adresse à sa famille ses condoléances attristées.

La séance est suspendue en signe de deuil.

Elle est reprise à 18 heures.

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Sont nommés Membres de la Société :

MM. HESSEL et Jean-Paul MATHIEU.

Sont présentés pour être nommés Membres :

M. Christophe DEISSENBURG, ingénieur de l'École Polytechnique de Lwow et de l'École française de Papeterie, assistant à l'École de Papeterie, 41, Grande Rue, La Tronche (Isère), présenté par M. DUPONT et M. CHENE.

M. HIONG KI-WEI, docteur de l'Université de Paris, 25, rue Tournefort, Paris (5^e) et M. René ROYER, 6, rue Mendelsohn, Paris (20^e), présenté par MM. BUU-HOI et Paul CAGNIANT.

Les plis cachetés suivants ont été déposés : le n° 912 par MM. MAUCUER, COLLARDEAU et BEUNECHÉ le 12 mai; les n° 913, 914, 915, 916 le 15 mai et le n° 917 le 22 mai par M. PASQUALI.

M. M. MATHIEU fait un exposé d'actualité sur la *Structure et l'activité catalytique*. Cette conférence fortement documentée intéressa vivement l'auditoire. Elle sera publiée au *Bulletin*.

On a souvent décrit des réactions qui se passent au sein de la structure de fibres comme la cellulose ou la nitrocellulose, et qui, en général, n'altèrent pas les caractères essentiels de la structure cristalline des fibres. De telles réactions peuvent se rencontrer dans d'autres phases solides que des fibres naturelles. C'est à de telles réactions que l'on doit, dans certains cas, la formation de phases susceptibles de jouer le rôle de catalyseurs.

Le réactif enlève certains atomes, ou certains groupes d'atomes de la structure initiale; des espaces vides, des lacunes, sont ainsi laissés; ces lacunes ont une distribution plus ou moins régulière dans la structure.

L'activité catalytique de la phase solide est supposée une conséquence de l'existence de ces lacunes. La grandeur, la symétrie des lacunes, l'activité chimique de leurs parois seraient en relation avec la spécificité de l'action catalytique.

Cette idée est une généralisation de l'idée de BALANDIN et des expériences de RIDEAL. Ces auteurs ont montré qu'il existe une relation entre l'arrangement des atomes en certains « points actifs » de la surface d'une phase solide active d'une part et, d'autre part, les dimensions et la symétrie des radicaux et des molécules mis en jeu dans la réaction.

On a étudié particulièrement la structure des « hopcalites » qui donne un exemple de « structure à trois dimensions » d'un catalyseur. La structure est celle de la calcite fortement déformée dans laquelle des lacunes sont laissées par suite du départ de 1 molécule de CO, et une oxydation par 1 atome d'oxygène par maille cristalline (soit par 2 groupes CO₂). Les lacunes doivent donc avoir la forme et la dimension d'un groupe CO.

D'autres exemples, actuellement à l'étude, peuvent être mentionnés, en particulier les sesquioxides- β et les argiles montmorillonites activés par attaque acide.

SÉANCE DU VENDREDI 8 JUIN 1945.

Présidence de M. Henry GAULT, Vice-Président.

Le Procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Sont nommée Membres de la Société : MM. DEISSENBURG et HIONG KI-WEI.

Sont présentée pour être nommés Membres de la Société :

M. Jacques LUGAN, ingénieur agricole, 15, rue du Pont, Arles (Bouches-du-Rhône), présenté par MM. DELABY et CHAMPETIER.

M. Jean GUY, pharmacien, licencié ès sciences physiques, 29, rue Pierret, Neuilly-sur-Seine, présenté par MM. Jean LECOMTE et DELABY.

M. Pierre MALANGEAU, pharmacien des Hôpitaux psychiatriques, 17 rue Béranger, Paris (3^e), présenté par MM. CHERAMY et HARLAY.

M. P. VERNIN, ingénieur chimiste aux Parfumeries de Seillans (Var), M. Vladimir TABAKOFF, ingénieur-chimiste, 3 bis, boulevard de la Saussaye, Neuilly-sur-Seine, présentés par MM. PALFRAY et SABETAY.

M. Théophile YVERNAUT, assistant à la Faculté des Sciences de Strasbourg (Bas-Rhin) présenté par MM. DUPONT et KIRRMANN.

M. Gilbert KREMER, préparateur temporaire à la Faculté des Sciences de Strasbourg (Bas-Rhin) présenté par MM. KIRRMANN et LAURENT.

M. BESSON Jean, assistant à la Faculté des Sciences, 38, rue Dunois, Paris (13^e), présenté par MM. HACKSPILL et JOLIBOIS.

La Société a reçu la thèse de Doctorat ès Sciences Physiques de M. Paul LACOMBE, attaché au Laboratoire central des traitements chimiques (C. N. R. S.) : *Etude physico-chimique de la décomposition de quelques solutions solides d'aluminium*, Paris, 1943.

Le Président fait part du décès de notre collègue Hubert CERF DE MAUNY et donne la parole à M. Ch. PRÉVOST qui lit la notice suivante :

Hubert CERF DE MAUNY est mort d'épuisement le 22 janvier 1945, dans les bagnes allemands. Arrêté le 8 juin 1944, il y a juste aujourd'hui un an, par la milice dite française, il fut, malgré l'intervention de ses amis, remis aux Allemands qui l'envoyèrent à Buchenwald et à la mort.

Né le 4 décembre 1907 à Angers, Hubert CERF DE MAUNY fit toutes ses études à la Faculté des Sciences de Paris. Elève de notre regretté président Edmond BLAISE, il se distingua tout d'abord par de nombreux travaux sur les alcools nitrés. Docteur ès Sciences, il fut nommé assistant à la Faculté des Sciences (P. C. B.) puis muté en 1942 au poste d'assistant de la Maîtrise de Conférences de Chimie Organique.

Il est l'auteur de nombreux travaux sur les amino-alcools, les thiols, les amines. Fils de médecin, il orienta également son activité vers des questions de chimie Médicale et de Chimie Biologique, en particulier sur le métabolisme du cholestérol dans les cas pathologiques; il avait lui-même commencé des études tardives de médecine qu'il ne put achever.

Il était membre de notre Société depuis 1930.

Hubert CERF DE MAUNY n'est pas une de ces nombreuses victimes innocentes de la trahison vichyssoise et de la barbarie allemande; il n'est pas de ceux que l'ennemi a choisis au hasard ou pour des raisons raciales ou politiques.

L'armistice et la démobilisation n'avaient pas ralenti son action au service du pays. Soldat de la Résistance depuis 1940, il est tombé à son poste de combat. Les lois humaines eussent voulu que l'ennemi le considérât comme un prisonnier de guerre, les lois de la guerre sont certes plus rigoureuses, mais seule la brutalité teutonne pouvait le condamner à accomplir des travaux bien au-dessus de ses forces, et à mourir de froid, d'épuisement et de faim, privé de soins et de lumière.

La Société Chimique honorera sa mémoire. Je prie ses chers parents, sa femme, ses deux petites filles de trouver ici l'expression de notre douloureuse sympathie.

M. HENRY GAULT s'associe aux paroles que vient de prononcer M. Ch. PRÉVOST et rend un hommage personnel à l'activité de H. CERF DE MAUNY dans les organismes de résistance.

F M. Robert LANTZ expose « les mécanismes des réactions de sulfonation et de désulfonation des substances organiques non saturées ».

L'auteur a cherché à expliquer le comportement de la réaction de sulfonation, en présence d'acide sulfurique, des produits organiques non saturés et en particulier des dérivés aromatiques et le comportement de la réaction inverse de désulfonation. Il semble qu'on peut leur attribuer une première phase analogue consistant essentiellement en la fixation d'un atome cationoïde, celui de soufre du SO_3 , pour la première de ces réactions et le proton pour la seconde, sur une paire électronique non partagée de l'atome de carbone sur lequel se produit la réaction. Cette paire électronique appartient à une forme réactive du corps à sulfoner ou de l'anion de l'acide sulfonique que l'on désulfure. Le SO_3 , qui réagit dans la sulfonation peut être considéré comme se trouvant en équilibre dans les acides sulfuriques de toutes teneurs; le proton actif dans la désulfonation est fourni par un acide énergique généralement SO_3H_2 et quelquefois $\text{S}_2\text{O}_6\text{H}_2$. La fixation précédente est naturellement suivie de l'élimination soit du proton, soit du groupe sulfonique qui pré-existait sur l'atome de carbone réagissant.

M. Didier BERTRAND communique sur la « *Fluorescence visible et la structure chimique* ».

I. *Anilines non substituées*. — Toutes les anilines étudiées ont le même type de spectre visible de fluorescence. Les intensités varient dans un rapport de 1 à 135.000. Ce type de spectre n'est pas caractéristique, puisqu'on le retrouve pour les phénols d'acide benzolique, mais ne peut pas être attribué au noyau benzénique.

II. *Amines aliphatiques et aromatiques extranucléaires*. — En dehors d'une publication de Ley sur quelques imides, on ne trouve pas dans la littérature scientifique de travail fait en vue de rechercher une relation entre la structure et la fluorescence de composés ne contenant pas de noyaux aromatiques et si l'on excepte quelques cas on ne trouve même pas signalé que de tels corps puissent être fluorescents, ce qui tient sans doute à leur très faible intensité qui les a faits complètement négliger. Le spectre typique pour chaque cas : amine primaire, secondaire ou tertiaire est différent de celui des anilines.

III. *Double liaison à l'azote et chlorhydrates d'amines*. — Les bases azotées dans lesquelles l'azote est engagé dans une double liaison présentent un spectre de fluorescence différent de celui des amines. La comparaison de divers corps permet de dire que la formule de Korner seule s'accorde avec les résultats pour le noyau pyridique.

Les chlorhydrates de ces bases permettent non seulement de distinguer les différentes amines, mais aussi de mettre à part la quinoléine et l'isoquinoléine.

IV. *Influence d'un groupement carboxyle sur le spectre de fluorescence visible des amines*. — Contrairement à la conception classique le groupe carboxyle ne peut pas être considéré comme diminuant, en général, fortement l'intensité de la fluorescence, il l'augmente au contraire fortement pour tous les acides aminés non cycliques; par contre, en général, le spectre est bien déplacé vers les grandes longueurs d'onde, mais pas dans le sens classique où l'on considérerait que le spectre passait de l'ultra-violet au visible.

V. *Influence du groupement hydroxyle sur la fluorescence des amines et amino-acides*. — Les phénols aminés et alcools aminés donnent en général un spectre de fluorescence visible du même type et l'opinion classique suivant laquelle la fonction phénolique provoquerait une forte augmentation de la fluorescence et un déplacement vers les grandes longueurs d'onde n'est pas générale et représente l'exception pour les substances étudiées ici.

VI. *Étude de quelques dérivés de l'indol et de la carboline*. — Outre la confirmation des points acquis dans les cinq premiers mémoires, il est possible de dire que contrairement à ce qui se passe pour l'absorption ultraviolette chaque partie de la molécule ne vibre pas pour son propre compte.

VII. *Spectres en solution*. — Après avoir montré qu'en général le spectre en solution est différent de celui à l'état solide, ce qui ne peut s'interpréter que par une modification de la structure moléculaire, l'auteur montre que le phénomène dit du déplacement de la bande de fluorescence quand la concentration varie, est général et est due en réalité à l'apparition d'une nouvelle bande de fluorescence sans disparition de l'ancienne, ce qui joint au fait que le carbazol en solution alcoolique ne possède pas d'optimum de concentration l'incite à faire une nouvelle hypothèse sur l'état des corps organiques fluorescents en solution et à modifier légèrement la théorie de la fluorescence de J. et F. Perrin.

VIII. *Premières conclusions*. — Après avoir brièvement rappelé les théories classiques de la fluorescence et montré que pour les corps étudiés dans les mémoires précédents on trouve davantage d'anomalies que de cas suivant les règles établies jusqu'ici, l'auteur propose une théorie nouvelle en accord avec tous les faits qu'il expose et qu'il justifie par quelques exemples nouveaux.

M. Didier BERTRAND communique ensuite : *Sur la configuration spatiale de la benzidine*.

L'auteur montre, grâce à deux ordres d'arguments : spectre de fluorescence et oxydation par la laccase, que la benzidine doit être rapprochée, non de l'*o*-phénylènediamine, comme l'avait fait Kaufler, mais de la *p*-phénylènediamine.

M. E. BOURLAND, au nom de M. G. VAVON et au sien fait un exposé sur « *la coupure des éthers-sels par les magnésiens* ».

Quand on oppose en présence de fer, C_6H_5MgBr à différents éthers-sels (benzoates, butyrates, isobutyrate, pivalates d'allyle ou de cinnamyle) on obtient une coupure analogue à celle que donnent les éthers-oxydes :



Dans le cas du benzoate d'allyle si l'on ajoute des quantités croissantes de Cl_2Fe

de 0,1 à 2 0/0, le rendement passe de 16 à 60 0/0 pour l'allylbenzène et de 2 à 85 0/0 pour l'acide benzoïque.

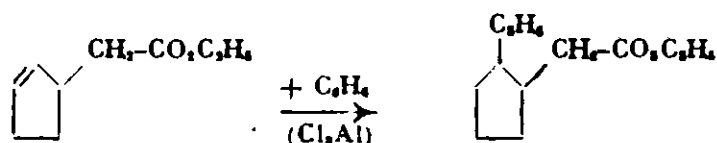
Lorsque le magnésien aromatique présente un empêchement stérique suffisant (α -bromonaphtalène, bromomésitylène), les rendements en carbures de soudure sont bons, même en l'absence de fer qui augmente seulement la vitesse sans changer l'orientation de la réaction.

Avec les magnésiens aliphatiques, le fer catalyse la réaction, augmente le rendement en acide, mais il y a surtout dismutation plutôt que soudure des deux radicaux.

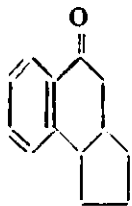
Ici, comme pour les éthers-oxydes, le fer ne donne aucune catalyse avec les esters d'alcools saturés, quel que soit le magnésien employé.

M. BUU HOI, en son nom et celui de M. P. CAGNIANT, communique sur : *Sur l'arylation des dérivés Δ_1 -cyclopenténiques et son application, à la synthèse des dérivés du cyclopenténo-1.2 phénanthrène et du cyclopenténo-1.2 naphthalène.*

Les auteurs décrivent quelques réactions d'arylation de dérivés Δ_1 et Δ_2 -cyclopenténiques, conduisant à des combinaisons polycycliques intéressantes. Le benzène se condense par exemple sur le Δ_1 -cyclopenténylacétate d'éthyle pour donner le 2-phényl-cyclopenténylacétate d'éthyle. L'acide correspondant est susceptible d'être



cyclisé en oxo-1 cyclopentano-3.4 tétraline-1.2.3.4. Cette réaction peut être généralisée à d'autres combinaisons aromatiques benzéniques et naphthaléniques.



M. BUU HOI, en son nom et celui de M. P. CAGNIANT, communique sur : *Empêchement stérique dans la réaction de Pfitzinger (suite).*

Il est montré que l'isatine ne réagit sur les alcoyl-aryl-cétones $R-CO-CH_2-R'$ ($R' =$ chaîne linéaire) que jusqu'à $R' = C_6H_5$. Les corps dans la formule desquels R' est supérieur à C_6H_5 , sont rigoureusement inertes. On a étudié ces phénomènes à travers plusieurs séries de cétones mixtes dans la formule desquelles $R =$ phényl, naphtyl, acénaphtyl-, thionaphtényl-, fluorényl-, etc. On a étudié aussi la réactivité des naphtisatines vis-à-vis de ces cétones.

M. D. DERVICHIAN et F. LACHAMPT. communiquent sur : *Du rôle des couches superficielles dans les phénomènes d'émulsion de moussage et de mouillabilité,*

Les propriétés d'émulsionner, de mousser et de mouiller présentées par certaines substances sont directement liées à la présence d'une couche adsorbée soit à la surface libre de leurs solutions soit sur les interfaces. C'est la nature et par suite l'état physique de cette couche qui détermine l'une des trois propriétés à l'exclusion d'un ou deux des autres. La présence de la couche se manifeste par un abaissement de la tension superficielle ou interfaciale, mais ce n'est là qu'un phénomène concomittant.

Les couches d'adsorption jouissent des mêmes propriétés que les couches monomoléculaires étudiées par ailleurs, sauf que la densité moléculaire sur la surface est fonction de la concentration dans la masse. En général la densité moléculaire dans la couche adsorbée n'atteint son maximum que lorsque la solution est saturée. Avec les substances analogues aux savons que sont les émulsionnants et les moussants, la couche d'adsorption est à son maximum de densité dès que la concentration atteint la valeur pour laquelle apparaissent les micelles colloïdales.

Les propriétés particulières des substances mouillantes, moussantes et émulsionnantes, peuvent se comprendre facilement si l'on envisage les cristaux de ces substances comme la superposition d'un réseau paraffinique (arrangement des parties hydrocarbonées) et d'un réseau polaire (arrangement des parties ioniques ou

dipolaires). Mis en présence de l'eau ou de l'huile chacun de ces réseaux est soumis aux actions antagonistes de l'affinité, qui entraîne à la dissolution, et de la cohésion, qui maintient la structure cristalline. Le rôle de l'affinité apparaît le plus nettement dans la mouillabilité; le mécanisme de l'action des mouillants sera analysé dans une autre communication. Pour les émulsions et les mousses la stabilité ne peut être assurée que si les couches qui enrobent les gouttelettes en suspension, comme celles qui tapissent les parois des bulles, ne s'accrochent pas lorsqu'elles viennent en contact : il faut que la solubilité du réseau intéressé l'emporte sur la tendance à la cristallisation.

Ces conditions, comme celles qui commandent la mouillabilité, sont exactement les mêmes que celles qui règlent le prélèvement et l'empilement des couches monomoléculaires sur des surfaces solides par la méthode de Langmuir et de Blodgett. En plongeant une lame de verre ou de métal au travers d'une couche étalée sur l'eau la surface solide se tapisse d'une première couche. Lors du second passage à travers la surface, en retirant la lame, une seconde couche peut être prélevée qui s'empile sur la première ou, au contraire la couche fixée lors de la première opération peut se réétaler sur l'eau. Chacune des deux alternatives est conditionnée par l'état physique de la couche et par l'affinité vis-à-vis de l'eau, il ne peut y avoir empilement que si la cohésion entre les deux couches l'emporte sur leur affinité pour l'eau. Les conditions d'équilibre des émulsions et des mousses correspondent donc à celles qui s'opposent à l'empilement dans l'expérience de Langmuir et Blodgett. Mais, s'il faut que l'affinité l'emporte sur la cohésion afin de rendre les surfaces mouillables et « insolubles », une certaine cohésion est cependant nécessaire lorsqu'il s'agit des couches tapissant les bulles de la mousse : ou les grains de l'émulsion il faut que la couche soit dans un état déterminé particulier. Celui-ci dépend aussi bien de l'affinité des groupements polaires pour l'eau que de la nature et de l'importance de la partie hydrocarbonée de la molécule. Pour les émulsions, il s'agit plus exactement de couche interfaciale. Il faut donc, dans ce cas, envisager aussi bien l'affinité de la partie hydrocarbonée de la molécule pour la phase huile que celle du groupe polaire pour l'eau. L'une et l'autre peuvent se ramener à des questions d'analogie et d'adaptation avec la structure de chacune des phases intéressées. Cette affinité se répercute finalement sur l'état de condensation de la couche interfaciale.

Revue rapide des différents états physiques des couches monomoléculaires en relation avec la température et la nature de la substance étudiée.

II. — Structure moléculaire et rôle des émulsionnants,

Types d'émulsions huile dans l'eau et eau dans l'huile et rôle général de l'émulsionnant. Importance de l'état physique particulier de la couche d'émulsionnant enrobant chacune des gouttelettes de l'émulsion. Relation entre l'importance relative de l'affinité de l'une ou de l'autre partie de la molécule de l'émulsionnant pour l'eau et l'huile et le type d'émulsion que l'on peut obtenir. Importance de la concentration de l'émulsionnant dans la détermination de l'un ou de l'autre des types d'émulsion. Critique de l'opinion éronnée sur le rôle que peut jouer l'importance relative de la quantité d'huile ou d'eau sur le type d'émulsion obtenue. Longueur de chaîne optimum permettant d'obtenir une émulsion à une température donnée. Rôle de la nature du cation et son interprétation. Classification générale des différents émulsionnants suivant la nature de leurs groupes hydrophiles et suivant la structure de leur partie hydrocarbonnée.

I. — Nature de la partie hydrophile.

1° Groupes hydrophiles ionogènes; a) anion actif; b) cation actif; c) groupe amphotère;

II. — Nature de la partie lipophile.

Cas des chaînes grasses paraffiniques. Noyau naphthalénique avec substitution de chaînes plus ou moins ramifiées. Compatibilité avec la nature de la phase huileuse émulsionnante.

SÉANCE DU VENDREDI 22 JUIN 1945.

Présidence de M. Henry GAULT, Vice-Président.

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Sont nommés Membres de la Société :

MM. LUGAN, GUY, MALANGEAU, VERNIN, YVERNAUT, KREMER et BESSON

Est présenté pour être nommé Membre de la Société :

M. Fernand PIRSOUL, ingénieur-chimiste de l'Institut chimique de Liège 75, avenue du Général-Berheim, Etterbeek-Bruxelles (Belgique), présenté par MM. DELABY et CHAMPETIER.

Le pli cacheté n° 918 a été déposé par M. RICOI le 21 juin.

M. RUMPP fait un exposé d'actualité intitulé : *Les bases expérimentales de la notion de mésomérie*. Cette conférence fortement documentée et applaudie intéressa vivement l'auditoire. Elle sera publiée au *Bulletin* et dont voici le résumé :

C'est dans les laboratoires de chimie qu'est née la science des structures moléculaires. Les formules développées ne furent tout d'abord qu'un mode d'écriture abrégé qui a permis de coordonner les résultats de patientes recherches sur les possibilités de transformation de la matière.

Il y a longtemps que la chimie organique aromatique ou hétérocyclique et aussi l'étude de certains dérivés éthyléniques de la série grasse ont montré qu'il n'est pas toujours possible d'exprimer par une seule représentation structurale toutes les réactions d'un même composé défini. Aujourd'hui, grâce à l'emploi intensif de nombreuses méthodes physiques d'investigation, le problème de la structure des corps a pu être envisagé sous ses aspects les plus divers et l'ensemble des faits connus fait éclater les cadres trop rigides de la symbolique chimique. Dans une multitude de cas, nous ne pouvons ni choisir, une fois pour toutes, un type de formules déterminé et rejeter les autres, ni accepter l'idée d'un véritable équilibre entre plusieurs formes tautomères distinctes.

La notion de mésomérie permet d'échapper à cette apparente contradiction. Elle revient à admettre que la plupart des propriétés de l'état réel d'un assemblage d'atomes, c'est-à-dire de l'état qui correspond à un maximum de stabilité, sont intermédiaires entre celles que permettent de prévoir les diverses formules plausibles, pourvu que celles-ci satisfassent à certaines conditions stériques et énergétiques. Ce point de vue trouve, dans la théorie électronique de la valence, une expression commode, amplement justifiée par les conceptions, d'origine expérimentale, sur lesquelles repose la mécanique ondulatoire.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 16 DÉCEMBRE 1944.

Présidence de M. LICHTENBERGER, Président.

En ouvrant la Séance, le Président fait part du décès de Jacques BARBIÈRE, Vice-Président de la Section lyonnaise, prématurément disparu au seuil d'un avenir industriel et scientifique plein de promesses, et rend hommage à sa mémoire.

BARBIÈRE, ainsi que M^{me} BARBIÈRE, ont été parmi les victimes du bombardement de Lyon du 6 août 1944, et ont trouvé une fin d'autant plus tragique qu'une déplorable fatalité les avait amenés dans un quartier apparemment peu menacé.

BARBIÈRE était sorti, en 1928, de l'École Polytechnique, et était entré au corps des Ingénieurs des Poudres; après divers séjours en poudreries, il avait été affecté, en 1935, au Laboratoire central à Paris; il y était Ingénieur principal en 1939, et avait, peu après le début de la guerre, pris la tête de la mission du Service des Poudres aux États-Unis.

Après l'armistice, BARBIÈRE, de retour en France, avait été, durant deux années, Directeur technique des Carburants, puis était entré en juillet 1943 au service de la Rhodiacéta à Lyon. Il y avait été chargé de la direction du Service des recherches sur le nylon, ce qui lui avait donné l'occasion de fréquents contacts avec l'Institut de Chimie de Lyon.

BARBIÈRE s'était donc, dès sa sortie de l'École Polytechnique, orienté du côté de la chimie, vers laquelle l'attiraient ses goûts. Il avait, à plusieurs reprises, été détaché à l'Institut Pasteur, au Laboratoire du professeur FOURNEAU, et avait eu le mérite de préparer, entre 1936 et 1942, en marge de ses absorbantes fonctions, une thèse de Doctorat ès sciences, brillamment soutenue en 1943, sur la nitration

des amino-alcools. Il avait exposé à la Section lyonnaise une partie de ce travail, et en réservait la suite pour une communication ultérieure.

Tous les collègues et collaborateurs de J. BARBIÈRE garderont mémoire de la constante affabilité de son commerce personnel, de son grand désir d'obliger chaque fois qu'il en avait l'occasion, et de sa grande compétence scientifique et technique.

Le Président se fait l'interprète de la Section lyonnaise pour adresser aux parents de Jacques BARBIÈRE et à ceux de M^{me} BARBIÈRE, ainsi qu'aux dirigeants de la Rhodiaceta, l'expression douloureuse de ses condoléances bien attristées.

Sur la chlorométhylation des polyols (II).

MM. J. LICHTENBERGER et L. MARTIN ayant poursuivi l'étude de la chlorométhylation des polyols (procès-verbal de la Séance de juin 1944 de la Société Chimique de France, Section lyonnaise) communiquent les résultats obtenus dans le cas du glycérol et du pentaérythritol.

Chlorométhylation du glycérol.

Ainsi qu'il a été dit antérieurement, la chlorométhylation du glycérol conduit à deux dérivés : le formol cyclique chlorométhylé $C_3H_5O_2Cl$, et le dérivé trichlorométhylé $C_3H_2O_2Cl_3$.

En vue de déterminer la structure du premier d'entre eux, celui-ci a été soumis à une hydrolyse ménagée, et a fourni un composé présentant toutes les caractéristiques du formol cyclique (α - β) du glycérol décrit par ROON (*Rec. Trav. Chim., Pays-Bas*, 1929, 48, 173) : E_b : 90-91/20 mm; $n_D^{20,5} = 1.4425$; $D_4^{20} = 1,203$

Calculé RM 22,88 Trouvé RM. 23,08

Calculé CH_2O 28,84 Trouvé CH_2O 29,3

Par action ultérieure du chlorure de benzoyle sur ce composé, on n'obtient pas de benzoate solide, ce qui, d'après les données de ROON, confirme sa nature d'acétal α - β .

Par ailleurs, le dérivé chlorométhylé a été mis en réaction vis-à-vis de l'alcoolate de sodium d'une part, du bromure d'éthyl-magnésium d'autre part. Ont été obtenus respectivement :

— le triformal éthylique du glycérol, $C_{11}H_{14}O_4$, $n_D^{23} = 1,4149$; $D_4^{23} = 1,006$:

Trouvé RM 66,5 Calculé RM 67,4

— et le triéther propylique du glycérol : $C_{11}H_{14}O_4$, $n_D^{23} = 1,4109$; $D_4^{23} = 0,880$;

Trouvé RM 61,8 Calculé RM 62,5

Comme dans le cas des diols, l'action sur la fibre de rayonne viscosse du sel de pyridinium du dérivé trichlorométhylé du glycérol a été examinée. Après traitement en solution tamponnée et séchage de 15 min. à 130°, le gonflement de la fibre passe de 91 0/0 à 56 0/0 : la résistance de 99 à 130; l'allongement n'est pas modifié. Ces résultats sont très analogues à ceux obtenus avec les sels de pyridinium des dérivés des diols.

Chlorométhylation du pentaérythritol.

L'acide de l'action chlorhydrique gazeux sur un mélange de pentaérythritol et de trioxyméthylène, maintenu à basse température, conduit à trois composés distincts séparables par distillations fractionnées répétées et laborieuses :

— le diformal cyclique du pentaérythritol : $C_5H_{12}O_4$, déjà décrit (SCHULZ-TOLLENS, *Ber.*, 1894, 27, 1892) qui cristallise dans l'eau en gros prismes; P. F. 51°;

— le formol cyclique dichlorométhylé du pentaérythritol : $C_5H_{10}O_4Cl_2$, — liquide épais, E_b : 170°-175°; $n_D^{13} = 1,4836$; $D_4^{16} = 1,321$:

Trouvé RM 53,0 Calculé RM 53,2

Analyse :

Trouvé Cl 27,9 Calculé 28,9

Trouvé CH_2O 36,1 Calculé 36,7

— le dérivé tétrachlorométhylé du pentaérythritol : $C_5H_8O_4Cl_4$, solide facilement recristallisable dans le benzène en losanges, P. F. 82°-86°; E_b : 213°-220°.

La grande sensibilité de ce produit vis-à-vis de l'humidité de l'air rend son analyse très délicate. Les pourcentages trouvés en chlore et en formol sont, par suite assez peu concordants :

Trouvé Cl 39,5 41 43,5 Calculé Cl 43

Trouvé CH_2O 37,7 33,2 Calculé CH_2O 36,4

Pour confirmer cependant d'une manière certaine sa constitution, il a été mis en réaction vis-à-vis du bromure de méthyl-magnésium, et a conduit avec un rendement de 83 0/0 à l'éther tétraéthylique du pentaérythritol, $C_{12}H_{22}O_6$, déjà décrit (GUSTAVSON, POPPER, *J. Prakt. Chem.*, 1897 (2), 56-95):

$E_b,_{100}$: 229° $n_D^{13} = 1,4185$; $D_4^{14} = 0,910$;

Calculé RM 68,7 Trouvé RM 68,6

* * *

M. FROMAGEOT présente quelques remarques sur les différentes méthodes de dosage au soufre total dans les matières organiques.

(Un Mémoire paraîtra à ce sujet au Bulletin.)

* * *

Sur le dosage des acides du phosphore (II);
par MM. René PARIS et Pierre TARDY.

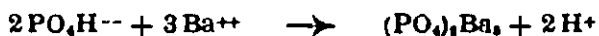
La méthode thermique de dosage des mélanges d'acides hypophosphoreux, phosphoreux et orthophosphorique, exposée par les auteurs dans une communication précédente (Séance du 25 mars 1944), est trop imprécise dans le cas des solutions diluées (à partir de N/5). Comme il ne peut être question de concentrer ces solutions, sans risque d'oxydation des acides inférieurs, les auteurs proposent d'utiliser une méthode *potentiométrique*, en suivant au moyen d'une électrode de verre, la neutralisation du mélange d'acides par la soude. La courbe potentiométrique présente trois inflexions traduisant, comme dans le cas de la méthode thermique, la neutralisation des acidités forte, moyenne et faible du mélange. Les abscisses inégales de ces trois sauts de potentiel fournissent les éléments du calcul d'analyse.

Pourtant, la méthode appliquée ainsi demeure très imprécise, surtout pour les faibles teneurs en acide phosphorique, par suite de la petitesse de la troisième inflexion. (La plupart des recherches potentiométriques sur l'acide orthophosphorique n'en font même pas état, et c'est grâce à l'emploi de l'électrode de verre, permettant l'exploration correcte de la zone de pH élevés, que les auteurs ont pu la mettre en évidence.)

Pour rendre le dosage précis, en donnant à cette troisième inflexion potentiométrique de l'acide orthophosphorique la même importance qu'aux deux premières, on peut ajouter, après celles-ci, un excès de nitrate d'argent qui précipite un phosphate *triargentique*, libérant le dernier H acide, et transformant ainsi la troisième acidité faible de PO_3H_2 en acidité forte, suivant l'équation ionique :



En présence des acides *réducteurs* hypophosphoreux et phosphoreux, le nitrate d'argent ne peut convenir, car il subit une réduction plus ou moins complète en argent métallique. On l'a remplacé par le chlorure de baryum qui précipite, en effet, PO_3H_2Ba et $(PO_3)_2Ba$, tandis que l'hypophosphite de Ba reste dissous. La libération d'acide fort se fait alors suivant l'équation ionique :



D'une façon générale, tout réactif précipitant un *phosphate neutre* sans toucher aux ions $PO_3H_2^-$ et $PO_3H_2^{--}$ permet de libérer le troisième hydrogène acide de l'acide orthophosphorique qui subit ensuite la neutralisation par la soude comme un acide fort.

Grâce à cet artifice, les auteurs ont pu doser, en *solution diluée*, les mélanges d'acides précités, avec la même précision, toujours supérieure à 1 0/0, que les dosages potentiométriques habituels.

Les auteurs donnent ensuite quelques exemples de courbes potentiométriques ainsi obtenues, avec une électrode de verre et un potentiomètre à pentode. La durée d'un tel dosage d'acides n'excède pas 20 minutes. Si l'on veut doser le mélange des sels correspondants, en acidifiant pour revenir au cas précédent, le dosage est naturellement plus long puisqu'il faut le compléter par la détermination du phosphore total, ou du pouvoir réducteur total (qui donne la somme de PO_3H_2 et $PO_3H_2^-$).

Composition du Bureau de la Section lyonnaise
pour l'année 1945.

Président.....	J. COLONGE.
Vice-Présidents.....	G. CHAPAS et LEDERER.
Secrétaire.....	R. PARIS.
Trésorier.....	P. PIERRON.

Société chimique de France. Section de Lille.

SÉANCE DU 23 JUIN 1944.

*Contribution à l'étude des chlorobromures stanniques SnCl_2Br et SnClBr_2 ;
par M^{lle} DELWAULLE et M. F. FRANCOIS.*

BESSON, en 1897, prépare le premier les chlorobromures stanniques par action du brome sur le chlorure stanneux. Il dit avoir séparé par distillation fractionnée les trois chlorobromures. Ses conclusions sont mises en doute par RAEDEB en 1927. En 1930, TRUMPY fait le spectre Raman de mélanges de chlorure et de bromure stannique. Ces deux halogénures réagissent partiellement l'un sur l'autre en donnant des mélanges des trois chlorobromures. Dans les spectres très compliqués qu'il obtient, il attribue deux raies à chacun des deux chlorobromures SnCl_2Br et SnClBr_2 . Ces molécules doivent avoir comme spectre Raman 6 fréquences. Disposant d'un spectrographe très dispersif, et ayant comme guide l'étude antérieure que nous avons faite sur les chlorobromures de carbone, nous avons repris la question.

Quel que soit le mode de formation des chlorobromures on a toujours affaire à des équilibres et il est impossible de les séparer. Nous avons opéré comme TRUMPY mais nous avons soumis à l'effet Raman une gamme de mélanges bien plus complète que celle qu'il avait étudiée et nous avons de plus, pour chacun, fait varier les temps de pose. Nous avons ainsi pu mettre en évidence que pour des mélanges suffisamment riches en AX_4 et grâce à des poses courtes on pouvait obtenir un spectre attribuable seulement à AX_4 et AX_4Y . Le spectre de AX_4 étant connu il devenait possible d'identifier celui de AX_4Y . De fait 3 seulement des raies (de AX_4Y se détachaient bien de celles de AX_4 . Les autres sont trop voisines de certaines des raies de AX_4 pour qu'on puisse les en séparer, mais leur présence est rendue évidente par l'altération du spectre de AX_4 . Par rapport aux raies restées non perturbées dans AX_4 , les autres sont devenues plus larges ou plus intenses. L'élargissement rend d'ailleurs la raie dissymétrique, ce qui permet de fixer très approximativement la place de la raie de AX_4Y .

Nous avons ainsi pour le spectre de SnCl_2Br identifié 5 raies dont l'une est peut-être un doublet, ce qui porterait au chiffre prévu. Ces raies sont en cm^{-1} : 91, 118 à 125, 270, 375 et 396. Même résultat pour SnClBr_2 : 68 à 74, 105, 235, 283 et 380. Nous pensons pouvoir identifier aussi les raies de SnCl_2Br_2 , une note paraîtra aux Comptes rendus.

Facteurs influençant l'oxydation du β -naphthol par MnO_4K en milieu acide.

MM. A. LEMAN et M. DELANNOY communiquent :

En ajoutant d'emblée une quantité excédentaire de MnO_4K dans un volume constant de solution de β -naphthol et en dosant ensuite, soit par l'acide oxalique, soit par le sulfate ferreux, le pouvoir oxydant du MnO_4K en excès et des peroxydes de Mn formée, nous avons pu étudier l'influence de certains facteurs sur le taux d'oxydation du naphthol.

Le taux d'oxydation est moins élevé pour une concentration 0,1.N de MnO_4K que pour des concentrations plus élevées, où le taux devient constant de 0,15 à 0,4 N.

L'acidité du milieu influe assez fortement : alors que dans nos conditions opératoires le taux est de 32 0/0 en milieu de pH 7, il passe à 90 0/0 à pH 1,9 et décroît ensuite jusqu'à 65 0/0 à pH 0.

La température influe beaucoup sur le taux d'oxydation qui, pour une durée de 10 minutes, et pH 1,8, passe de 47 à 70 et 95 0/0 pour des températures de 15, 50 et 80°.

De nombreux essais effectués à des températures, pH et temps variables, nous pouvons conclure à l'existence d'un palier dans les taux d'oxydation vers 66-70 0/0, palier qui n'est pas dépassé à 15°, est atteint en 5 minutes à 50° et dépassé lentement, surtout en milieu très acide, est atteint en 2 minutes à 80° et dépassé rapidement en pH 1,8.

Le pouvoir hypnotique de certaines benzoxazolones substituées ;
par A. LESPAGNOL et M^{me} LEFEBVRE.

Les auteurs ont préparé des benzoxazolones méthylées et allylées sur l'atome d'azote d'une part, sur le noyau benzénique, d'autre part. Ils ont constaté, en étudiant le pouvoir hypnotique sur le poisson, que le dérivé méthylé sur le noyau était le plus actif. Il résulte de leurs recherches que les chaînes aliphatiques attachées au noyau benzénique apportent les propriétés hypnotiques qui leur sont particulières. Dans la série étudiée le groupe méthyle paraît avoir une activité privilégiée en accord avec ce que FLORENCE a remarqué chez les dérivés substitués de l'acétophénone (1).

(1) FLORENCE, *Bull. Sci. Pharmac.*, 1933, 40, 325.

SÉANCE DU 12 JANVIER 1945.

Composition du Bureau pour l'année 1945-1946.

<i>Président</i>	M. LESPAGNOL.
<i>Vice-Présidents</i>	MM. FRANCOIS et WIEMANN.
<i>Secrétaire</i>	M. MICHEL.
<i>Secrétaire-adjoint</i>	M. l'abbé PUCHE.

Facteurs influençant l'oxydation du dinaphtol par MnO₄K en milieu acide :

MM. A. LEMAN et M. DELANNOY communiquent :

En étudiant l'oxydation *progressive* du dinaphtol en milieu acide de pH initial variant de 1,8 à 0 par MnO₄K N/l versé peu à peu nous avons constaté l'influence très nette de l'acidité sur l'oxydation qui est plus active à froid et ralentie à l'ébullition. Le taux d'oxydation varie, à chaud, de 70 à 50 0/0 quand le pH varie de 1,8 à 0.

Nous avons ensuite étudié l'oxydation *massive* par un volume excédentaire de MnO₄K, dont nous dosons l'excès soit par l'acide oxalique, soit par SO₄Fe, en prenant comme facteurs variables soit le pH initial (1,8 à 0), soit la température de réaction (15° à 80°), soit la durée de réaction (1 à 120 minutes).

La *température* de réaction est un facteur d'activation : avec un pH de 1,4, par exemple, le taux d'oxydation est voisin de 65 0/0 au bout de 60 minutes à 15°, de 85 0/0 à 50° et de 100 0/0 à 80°. La température accroît donc nettement la vitesse d'oxydation : le taux de 65 0/0 est atteint en 10 minutes à 50° et en moins de 10 minutes à 80°. Ce taux de 65 0/0 correspond d'ailleurs à un palier qui n'est pas dépassé à 15° quelle que soit l'acidité ; nous retrouvons le même résultat qu'avec le β -naphthol.

Au début de l'oxydation l'*acidité* est un facteur d'activation : ainsi pour des pH variant de 1,8 à 0 le taux d'oxydation à 15° après 10 minutes passe de 50 à 59 0/0. Au contraire, quand le taux de 65 0/0 est atteint, l'acidité retarde l'oxydation à chaud : à 50°, par exemple, les taux d'oxydation sont voisins de 70 0/0 au bout de 10 minutes, puis ces taux s'écartent au fur et à mesure que la réaction se prolonge et atteignent au bout de 60 minutes 94 à 79 0/0.

Dosage rapide de l'anhydride acétique en présence de pyridine.

M. A. LEMAN communique :

Dans les acétylations pyridiniques il faut doser finalement l'anhydride acétique en excès. En vue d'éviter l'ébullition en présence d'eau ou le contact d'un excès de HONa qui provoquent l'hydrolyse des groupements acétyles faiblement liés au reste de la molécule nous avons recherché les facteurs conditionnant le dosage d'anhydride acétique en présence de pyridine.

Utilisant des mélanges à 33 0/0 ou 50 0/0 d'anhydride nous avons obtenu les

mêmes chiffres de dosage par HONa N/1 soit après addition d'eau froide ou bouillante, avec ou sans chauffage de 15 minutes au bain-marie, soit sans addition d'eau mais en n'ajoutant la phénolphthaléine que vers le milieu du dosage; par contre les chiffres trouvés au virage sont inférieurs si on ajoute la phénolphthaléine avant addition d'eau ou de HONa : ce manque est dû à la fixation d'une partie de l'anhydride par acétylation de la phthaléine et de son solvant, l'alcool.

Nous avons alors étudié le dosage de l'anhydride lui-même, seul ou en présence de pyridine ajoutée au moment du dosage, avec ou sans addition d'eau froide ou bouillante, avec ou sans chauffage au bain-marie. En présence d'un volume égal de pyridine on obtient immédiatement le chiffre exact, avec un virage très net, si l'on a agité quelques instants pour faciliter la mise en solution de l'anhydride, tandis qu'en présence d'eau seule on obtient le chiffre exact si l'on agite soigneusement avec de l'eau chaude pendant assez longtemps, mais le virage est peu net et s'étale sur 0,15 à 0,20 cm^3 .

On peut donc doser très exactement l'anhydride acétique en ajoutant à une prise d'essai d'environ 2 g 2 cm^3 de pyridine puis 25 cm^3 d'eau froide. Après avoir agité et laissé refroidir quelques minutes on ajoute une goutte de solution de phénolphthaléine; le virage est net, surtout si on ajoute une seconde goutte d'indicateur vers la fin.

Nous avons vérifié cette rapidité d'hydrolyse de l'anhydride acétique en présence d'un volume égal de pyridine en recherchant le taux d'hydrolyse grâce à la fixation par l'aniline de l'anhydride non hydrolysé: une solution à 5 0/0, renfermant environ une demi-molécule par litre, est complètement hydrolysée en moins de une minute.

Sur l'utilisation du chlorure de calcium pour la remise en état des terres inondées à l'eau de mer ;
par G. DELOFFRE.

Au contact de l'eau de mer, l'argile calcique du sol normal est transformée en argile sodique, celle-ci se peptise très facilement et présente un pouvoir d'inhibition élevé. Ces deux propriétés fâcheuses déterminent une altération de la structure du sol. Pour que cette altération ne s'étende pas en profondeur, il faut éviter de travailler profondément les terres humides et essayer de retransformer l'argile sodique en argile calcique par des apports d'amendements à base de chaux. Cette recalcification, réaction d'équilibre limitée par la réaction inverse, sera facilitée par une élimination aussi complète que possible des ions Na , et par une élévation de la teneur en Ca dans la solution du sol. Il convient donc d'abord d'assécher les terres, de remettre en état les canaux, fossés, drains pour assurer un lessivage du sol et une élimination rapide des sels sodiques; ensuite d'employer des amendements calciques très solubles: le chlorure de calcium 400 fois plus soluble que le sulfate aura une action beaucoup plus efficace et devra être utilisé de préférence.

Vue d'ensemble sur les dérivés tétrahalogénés purs et mixtes des éléments de la famille du carbone ;

par M^{lle} M.-L. DELWAULLE et F. FRANÇOIS.

L'étude des chlorobromures de silicium et de titane a complété l'étude déjà exposée des chlorobromures de carbone et d'étain.

1° Du point de vue chimique :

Comme ceux du carbone les tétrahalogénures purs de silicium sont sans action l'un sur l'autre; les chlorobromures de silicium existent cependant et peuvent être isolés à l'état de pureté. Les tétrahalogénures de titane réagissent l'un sur l'autre et il se forme comme dans le cas de l'étain des chlorobromures, en équilibre entre eux et avec les halogénures non transformés. La séparation des chlorobromures est donc impossible;

2° Du point de vue de l'effet Raman :

a) Nous avons obtenu le spectre du tétrabromure de titane, non encore signalé.

Si on trace les courbes donnant les quatre fréquences soit des tétrachlorures, soit des tétrabromures de carbone, de silicium, de germanium et d'étain en fonction des masses atomiques des éléments, on constate qu'on obtient des courbes régulières. Les fréquences du titane s'écartent de ces courbes. L'écart est faible pour les vibrations de valence. Il est beaucoup plus important pour les vibrations de déformation. En particulier les deux premières raies du spectre du titane sont, par rapport aux spectres des autres éléments, beaucoup plus près l'une de l'autre. Il était intéressant de vérifier que ces différences existent aussi bien pour le spectre du bromure de titane que pour celui du chlorure;

b) Nous avons obtenu les spectres Raman de chacun des chlorobromures de

silicium et de titane. Ces spectres seront publiés aux Comptes rendus et dans un mémoire d'ensemble;

c) On peut remarquer que l'effet Raman semble l'une des méthodes les plus sûres pour les études de ce genre, où l'on a affaire soit à des corps en équilibre qu'il est donc impossible de séparer, soit à des corps isolables mais par des fractionnements assez délicats. En ce qui concerne l'établissement des spectres Raman de chacun des chlorobromures il semble indispensable, pour éviter les erreurs, de ne pas se borner à l'étude d'un seul chlorobromure mais d'étudier tous les chlorobromures d'un même élément et même de comparer les spectres obtenus avec ceux des autres corps de la même famille. L'étude de la dépolarisation des raies devra être faite chaque fois qu'elle est possible. Lors de fractionnement il faudra suivre l'opération par l'examen des spectres Raman des différentes fractions.

A titre d'exemple, la critique du spectre de SiCl_2Br décrit par HEMPTINE, VOUTERS et FEYS a été présentée.

Le dosage direct de l'oxygène dans la houille
par MM. Henri LEFEBVRE et Constantin GEORGIADIS.

La méthode utilisée par les auteurs est une adaptation de celle de TER MEULEN et HESLINGA, qui consiste à distiller la houille à 1000° dans une atmosphère d'hydrogène, et à craquer et hydrogéner catalytiquement les gaz dégagés dans des conditions telles que tout l'oxygène engagé dans la prise d'essai dans une combinaison organique se retrouve à l'état d'eau, facile à doser.

Les difficultés et le temps nécessaire sont du même ordre que pour l'utilisation de la grille organique classique, mais l'appareillage est un peu plus compliqué. De nombreux essais de contrôle ont été effectués, et ont montré que la précision relative du dosage direct de l'oxygène est comparable à celle du dosage du carbone.

C'est une erreur de croire que le dosage direct de l'oxygène dans les matières organiques est plus malaisé que celui des autres éléments, et le « dosage par différence », dont on se contente trop fréquemment, même quand on n'a pas dosé tout le reste, est une simplification qui ne se justifie généralement pas.

Le dosage direct de l'oxygène a été fait dans un très grand nombre d'échantillons de houille, dont les principales propriétés ont été également étudiées. Des résultats déjà acquis, dont le détail sera communiqué ultérieurement, se dégagent cette conclusion : la teneur en oxygène, à égale teneur en matières volatiles, exerce une influence considérable et systématique sur le comportement de la houille au cours de sa cokéfaction.

Société Chimique de France. — Section de Marseille.

SÉANCE DU 3 FÉVRIER 1945.

Présidence de M. E. RAYMOND, Président.

Action antioxygène de quelques substances sur les esters méthyliques d'acides gras :
par P. DUBOULOZ et M. F. HEDDE.

Les essais ont été pratiqués en mesurant l'indice de LEA sur de petites quantités d'esters gras exposés à l'air, à 100° , après incorporation de différentes substances. La mesure de l'indice est faite d'après la technique de GORBACH (1), en remplaçant la lecture du volume écoulé par la pesée de la microburette. On a une précision de 1 à 2 unités en opérant sur 10 mg de produits. Les esters, obtenus à partir de l'huile de palme, passaient entre 130° et 170° sous 1/10 mm de Hg. Les prises d'essai de 10 mg, en solution dans 0,2 cm³ de chloroforme, étaient introduites au fond de tubes à essai identiques et placées ensuite à l'étuve à 100° .

En l'absence de tout antioxygène, la courbe de l'indice, après avoir montré un temps de latence d'environ 1 heure, passe par une valeur maximum de 180, à la 4^e heure, puis décroît.

Les résultats obtenus avec différentes substances sont les suivantes :

Substance	Quantité d'antioxygène ajoutée		Latence en heure
	en microg.	en micromol.	
Hydroquinone.....	100	0,9	4
Tocophérol.....	210	0,5	3
α -Naphtol.....	2	0,014	3
β -Naphtol.....	2	0,014	3
Pyrogallol.....	1,4	0,011	1 1/2

Le tocophérol utilisé était de l' α -tocophérol Merck de synthèse.

On peut suivre par spectrophotométrie ultra-violet l'hydroquinone mise en expérience : sa courbe disparaît progressivement, sans qu'il apparaisse de quinone. Le noyau benzénique est complètement brisé. La disparition totale de l'hydroquinone coïncide avec la fin de la période de latence.

(1) GORBACH, *Felle und Seifen*, 1940, 47, 499.

(Laboratoire de Physique
de la Faculté de Médecine de Marseille.)

Recherches sur les antioxygènes naturels de l'huile de palme;
par P. DUBOULOZ, J. LAGARDE et S. LALEMENT.

Les expériences d'OLCOTT et MATTILL ont montré qu'il existait dans l'huile de palme au moins un antioxygène, qu'ils ont décrit sous le nom d'« inhibitol », et qui était très vraisemblablement le tocophérol. Nous avons cherché à mettre en évidence d'autres produits actifs. Nous avons utilisé comme moyen de recherche l'action antioxygène sur la vitamine A (2), en contrôlant le moment venu l'activité des fractions sur les esters méthyliques d'acides gras.

Après saponification de l'huile par HOK alcoolique, on acidifie à chaud par SO_3H_2 . SO_3K précipite en phase alcoolique; les acides gras se séparent en entraînant la majeure partie du carotène. Les antioxygènes viennent avec le précipité salin que l'on dessèche par SO_3Na , et qu'on extrait à l'acétone.

Le produit brut est fractionné par l'alcool éthylique à titres croissants : 60, 70, 80 et 90°, puis par l'alcool absolu et l'éther de pétrole. On trouve une activité antioxygène dans les portions à 70° et à 90°, les autres étant inactives.

La fraction à 70°, soumise à la chromatographie sur alumine, donne une portion entraînable par l'éther de pétrole à 5 0/0 de méthylal : il s'agit certainement de tocophérol; la courbe d'absorption dans l'ultra-violet présente un contrefort caractéristique vers 2950 Å. La concentration ainsi déterminée est très faible : de l'ordre du cg par kg d'huile; elle correspond à l'activité antioxygène observée sur la vitamine A; elle est trop faible pour permettre la détermination d'activité sur les esters gras. Il n'est pas exclu que la fraction à 70° contienne également un produit faiblement actif sur les esters, autre que le tocophérol.

La fraction venant à 90° est riche encore en caroténoïdes. On l'en débarrasse par ébullition avec du dioxane contenant 5 0/0 d'anhydride maléique, puis neutralisation avec HOK alcoolique et extraction à l'éther. Après chromatographie sur alumine, on obtient au moins trois fractions : l'une, entraînée par l'éther de pétrole à 5 0/0 de méthylal, active; la seconde, entraînée par l'éther de pétrole à 10 0/0 de méthylal, inactive; la troisième, entraînée par l'éther de pétrole à 10 0/0 d'alcool, active. Il y a donc au moins deux antioxygènes dans la fraction à 90°. Les spectres ultra-violets ne sont pas caractéristiques.

Dans une huile rance, la fraction à 90° a perdu toute activité, alors que la fraction à 70° a conservé celle qu'elle possédait sur la vitamine A. Ceci confirme l'observation d'OLCOTT et MATTILL, que le tocophérol peut subsister au moins quelques temps dans les huiles rances (3).

Ce travail est poursuivi grâce à une subvention accordée par l'I. R. H. O., que nous tenons à remercier ici.

(1) OLCOTT et MATTILL, *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, 58, 1627 et 2204. — (2) DUBOULOZ, HEDDE et GASQVY, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1943, 25, 1186. — (3) OLCOTT et MATTILL, *J. Biol. Chem.*, 1934, 104, 422.

(Laboratoire de Physique
de la Faculté de Médecine de Marseille.)

Microdosage du soufre dans les substances organiques par volumétrie,
par C. DUMAZERT et R. SENEQUIER.

La substance organique est détruite soit par combustion dans un courant d'oxygène en utilisant le tube de perles selon PRÉGL, soit par chauffage en présence de peroxyde de sodium dans un micro-autoclave. Dans les deux cas, on obtient une liqueur aqueuse que l'on acidifie par un excès d'acide chlorhydrique. On ajoute à

l'ébullition, 2 cm³, exactement mesurés, d'une solution M/40 de chlorure de baryum, puis on évapore à sec au bain-marie pour chasser l'acide chlorhydrique. On reprend par très peu d'eau distillée et par 2 cm³ d'une solution acéto-acétique (acide acétique M et acétate de sodium M, parties égales). On ajoute 2 cm³, mesurés avec précision, d'une solution 0,1 N de chromate de potassium (6,473 g pour 1.000 cm³) et on chauffe pendant 15 minutes au bain-marie bouillant. On filtre sur un petit filtre sans cendres et on recueille le filtrat et les eaux de lavage du précipité, soit 40 cm³ au total. Dans ce filtrat on dose l'excès de chromate par chromométrie (THIVOLLE et SONNTAG, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1939, 21, 1353). Pour cela, on ajoute 2,5 cm³ d'acide sulfurique à 66 0/0, puis 0,5 cm³ d'une solution à 0,1 g 0/0 de diphenylbenzidine dans 100 cm³ d'acide sulfurique à 66 0/0, et on verse, à l'aide d'une burette graduée en dixièmes de cm³, une solution de ferrocyanure de potassium 0,01 N jusqu'à disparition de la coloration violette. Le virage est d'une netteté satisfaisante quand on utilise *exactement* 0,5 cm³ de la solution *fraîchement préparée* de diphenylbenzidine. La teneur en soufre de la prise d'essai est donnée par l'expression : $(V-v) \cdot 0,1067 \cdot \alpha$ mg où V cm³ est le volume de la solution de ferrocyanure versé au cours du dosage, v cm³ celui versé à la suite de l'essai témoin et α le coefficient de la solution de ferrocyanure 0,01 N déterminé en prenant la solution de chromate de potassium 0,1 N comme étalon.

Des contrôles effectués à partir d'une solution d'acide sulfurique ont montré que cette nouvelle application de la chromométrie permet de doser de 0,3 à 1,5 mg de soufre avec une précision de $\pm 0,5$ 0/0. Les erreurs commises au cours de nombreux dosages de soufre dans diverses substances organiques (sulfonal, cystine, méthionine, et autres) sont de l'ordre de ± 1 0/0. Cette technique paraît supérieure à celle que nous avons proposée antérieurement et se termine par le titrage iodométrique de l'excès de chromate. En effet, les sels de chrome donnent avec l'hyposulfite de sodium un ion complexe et cette réaction parasite implique alors l'emploi d'un *facteur empirique* dans les calculs du résultat. Tel n'est pas le cas de la présente technique.

**Réaction de Sakaguchi et groupements guanidiques libres des protéines ;
par Jean ROCHE et Marcel MOURGUE.**

On admet classiquement, à la suite des travaux de KOSSEL et de ses élèves, que le groupement guanidique de l'arginine (acide δ -guanido- α -aminovalériannique) ne participe à aucune combinaison dans les protéines. Cette opinion, basée principalement sur le fait que la nitration des protéines conduit à la formation de nitro-arginine, nous paraît devoir être revue. En effet, s'il est certain que la plus grande partie des groupements guanidiques de l'arginine présente dans les protéines est libre, il est très probable qu'une fraction de ceux-ci est comprise dans des combinaisons relativement labiles.

La réaction de SAKAGUCHI (coloration rosée en présence d' α -naphtol et d'hypobromite de sodium en milieu sodique) permet de caractériser les groupements guanidiques monosubstitués, dont elle est spécifique, et sa mise en œuvre dans des conditions bien définies permet de doser ceux-ci (*). Elle est positive dans les solutions des protéines (édestine, caséine, ovalbumine, etc.), d'où elle disparaît sous l'action du formol en excès et réapparaît lorsque celui-ci en est éliminé, opération qui régénère les groupements guanidiques libres ayant contracté avec le formol une combinaison se dissociant par la suite en l'absence de ce réactif. La réaction de SAKAGUCHI est alors moins intense que ne permet de le prévoir la teneur en arginine des protéines. Tout se passe comme si, dans les protéines naturelles ou ayant subi l'action du formol et après élimination de celui-ci, une partie des groupements guanidiques de l'arginine ne donnait pas la réaction de SAKAGUCHI ou si celle-ci était moins intense lorsque l'arginine est engagée dans des combinaisons peptidiques par des groupements $-\text{COOH}$ et $-\text{NH}_2$.

En revanche, l'intensité de cette réaction correspond à la teneur en arginine des protéines après leur hydrolyse partielle (8 à 14 heures de traitement par SO_3H , ou ClH à 25 0/0 à ébullition, en passant, après le début de celle-ci (4 à 6 heures) par un maximum supérieur de 10 à 30 0/0 à la théorie. Pareil fait est observé lors de la dégradation des mêmes corps par la papaine, la pepsine ou la trypsine (ROCHE et JEAN; ROCHE et VIALATTE). Un certain degré d'hydrolyse est donc nécessaire pour que la totalité de l'arginine présente dans les protéines donne quantitativement la réaction des groupements guanidiques monosubstitués (**).

L'hypothèse qu'une partie de ceux-ci n'est pas libre dans les protéines cadre avec le fait suivant. L'action de l'hypobromite de sodium en milieu alcalin sur les protéines détruit les groupements guanidiques donnant la réaction de SAKAGUCHI, mais celle-ci est positive sur les produits de l'hydrolyse acide des protéines ainsi traitées. Dans le cas particulier de l'édestine, la fraction des groupements guanidiques échappant à l'action de l'hypobromite de sodium est présente dans l'hydro-

lysat total correspond à 15-20 0/0 de l'arginine totale. Il est probable qu'elle existe dans l'édestine à l'état d'amide guanidique, de telles liaisons pouvant servir de « pont » entre des chaînes polypeptidiques apportant l'une $-COOH$ et l'autre $H_2N-C(:NH)-NH-R$.

Du point de vue pratique, les faits rapportés dans cette note montrent que les dosages de l'arginine basés sur la réaction de SAKAGUCHI ne sauraient être appliqués correctement aux protéines qu'après une hydrolyse assez profonde de celles-ci. Afin d'éviter toute erreur, il y a lieu de ne les mettre en œuvre que sur les produits de l'hydrolyse acide totale des protéines.

(*) La mesure colorimétrique de l'intensité de la réaction de Sakaguchi et sa détermination au photomètre de Pulfrich ont permis d'utiliser cette réaction pour le dosage de l'arginine et des corps possédant un groupement guanidique monosubstitué (Weber, Jorpes, Dumazert et Poggi).

(**) L'excès observé après une brève hydrolyse ne peut pas être expliqué avec certitude. Il peut tenir soit à l'existence de groupements guanidiques labiles n'appartenant pas à l'arginine et se détruisant par hydrolyse prolongée, soit au fait que certains polypeptides d'arginine donnent une réaction de Sakaguchi particulièrement intense. Cette dernière hypothèse cadre mal avec la possibilité d'effectuer un dosage correct des groupements guanidiques monosubstitués par les méthodes basées sur la réaction de Sakaguchi lorsque l'on applique celle-ci à de très nombreux corps (arginine, agmatine, arcamine, syntaline, etc.), dont certains renferment plusieurs de ces groupements.

Des faits du même ordre ont néanmoins été signalés avec d'autres réactions colorées d'acides aminés, en particulier celles du tryptophane et de la cystéine.

Sur l'action synthétisante des phosphatases ;

par Jean ROCHE, NGUYEN VAN THOI et Éliane DANZAS.

Divers auteurs, entre autres VON EULER, admettent que la synthèse des esters phosphoriques est catalysée dans les cellules par un enzyme, dit *phosphatase*, distinct des *phosphatases*, dont l'activité serait spécifiquement hydrolysante. Le travail résumé dans cette note montre qu'il n'en est pas ainsi et que les faits sur lesquels repose cette hypothèse tiennent à la *présence dans les cellules d'un activateur de la synthèse enzymatique des esters phosphoriques*.

La précipitation alcoolique ou acétonique d'extraits aqueux de muqueuse intestinale (1 heure d'extraction à 25° du tissu n'ayant subi aucune autolyse), celle d'extraits hydroalcooliques de rein, permettent d'obtenir des phosphatases douées d'un pouvoir hydrolytique élevé vis-à-vis des glycérophosphates, mais presque dépourvues d'activité synthétisante. Par contre les extraits aqueux de muqueuse intestinale très fraîche catalysent énergiquement les deux réactions, l'équilibre du système synthétisant un mélange de glycérophosphates à partir de glycérol et d'ions phosphoriques à $pH = 8,8$ étant atteint en 36 à 48 heures. On pouvait donc penser que la purification des phosphatases brutes en élimine un produit favorisant leur activité synthétisante et non leur pouvoir hydrolytique.

L'activateur naturel de la synthèse des esters phosphoriques, très labile, a été extrait du foie de Chien, de l'intestin de Chien, des amandes douces par macération de 1 heure à 25°, précipité par l'acétate neutre de plomb et régénéré de sa combinaison saturnine par SH_2 . Il peut être séparé des extraits d'organe par dialyse de ceux-ci à 37° et se détruit spontanément au cours de l'autolyse des cellules et de leurs produits de macération aqueuse. Il est inactivé par chauffage de 5 minutes à 100°. Il ne présente aucune spécificité d'organe et exerce ses effets aussi bien sur les phosphatases alcalines de l'intestin ou du rein (pH optimum = 8,8) que sur les phosphatases acides du foie ou des amandes douces (pH optimum = 5,6). Lorsque ces enzymes opèrent la synthèse des glycérophosphates en présence de quantités relativement faibles de phosphates, l'activateur se détruit spontanément avant que l'équilibre soit atteint, ce qui se traduit par une rapide régression de la synthèse, laquelle reprend ensuite très lentement (courbe « en cloche » des p. 100 P estérifiés en fonction du temps).

Les ions Mg^{++} et Mn^{++} favorisent la synthèse enzymatique des esters phosphoriques par les phosphatases dialysées pendant 3 jours à 37°, toutefois plus faiblement que l'activateur naturel, lequel n'accélère que de façon minime l'hydrolyse des mêmes corps par les enzymes bruts ou purifiés. Il est probable que l'action de ces cations est due à une *réactivation* tenant à la fixation des métaux, laquelle reconstitue le système enzymatique dont le métal naturel (sans doute Mg) s'est dissocié au cours des opérations de dialyse.

L'action de l'effecteur naturel de la synthèse ne semble pas reposer sur une réaction de transphosphorylation.

Sur le microdosage de la diiodotyrosine;
par Raymond MICHEL.

La diiodotyrosine chauffée en milieu fortement acide régénère quantitativement la tyrosine que l'on peut doser colorimétriquement par la méthode de FOLIN et MARENZI (1). Nous basant sur ce principe, nous avons réalisé antérieurement avec J. ROCHE et M. MOUTTE (2), le dosage de la diiodotyrosine dans des quantités de protéines iodées renfermant de 1 à 5 mg de cet acide aminé. L'application de la méthode à des quantités de diiodotyrosine inférieures à 1 mg a exigé la mise au point d'une autre méthode que nous décrivons brièvement dans cette note.

Le principe de la méthode est le suivant : la diiodotyrosine chauffée en milieu faiblement alcalin en présence d'hydrazine libère quantitativement son iode en donnant naissance à de la tyrosine (3) dont le dosage est réalisé selon la micro-méthode de BERNHART modifiée (4). Le mode opératoire proposé est le suivant : 0,12 à 3 mg de diiodotyrosine dissous dans 4 cm³. HONa N additionnés de 130 mg de sulfate d'hydrazine sont chauffés pendant 2 heures à 120° C au bain d'huile dans un petit ballon jaugé de 10 cm³ surmonté d'un réfrigérant à reflux. Dans ces conditions la diiodotyrosine est transformée quantitativement en tyrosine. Après refroidissement on ajoute 0,80 cm³ SO₄H₂ 10 N puis, avec précaution, par petites portions et agitant 3 cm³ de solution fraîche de NO₃Na à 5 0/0 et 1 cm³ de solution d'urée à 3 0/0. Lorsque le dégagement gazeux est à peu près terminé on complète à 10 cm³ avec de l'eau distillée l'iode libre est alors extrait en 3 fois par 10 cm³ de CHCl₃. On effectue ensuite une prise d'essai de la solution aqueuse contenant de 50 à 200 γ de tyrosine qu'on amène à un volume de 20 cm³.

On ajoute 1,50 cm³ de SO₄Hg à 15 0/0 dans SO₄H₂ 5 N. Le mélange est chauffé pendant 10 minutes au bain-marie bouillant. Après refroidissement on ajoute 1 cm³ SO₄H₂ 7 N puis 1 cm³ NO₃Na à 1 0/0. On agite. Après centrifugation l'intensité de la coloration rouge obtenue est déterminée au photomètre de Pulfrich (filtre S₁₁) en se référant à une courbe d'étalonnage préalablement obtenue sur de la tyrosine pure en tenant compte du fait que 1 mg de tyrosine correspond à 2,46 mg de diiodotyrosine. Le dosage est exact à ± 2 0/0 près.

L'application de cette méthode aux protéines iodées artificiellement comporte au préalable l'hydrolyse alcaline de la protéine sans élimination de la thyroxine (*). Pour cela on place 20 mg environ de protéine iodée dans le petit ballon à hydrolyse puis 0,8 cm³ de HONa 5 N. On chauffe à reflux pendant 20 heures à 120° C au bain d'huile. Après refroidissement, on ajoute 3,20 cm³ d'eau distillée et 130 mg de sulfate d'hydrazine. On continue ensuite l'opération comme précédemment.

Les résultats obtenus sur l'iodocaseïne sont identiques à ceux déterminés avec des quantités dix fois plus fortes de protéine par la méthode décrite antérieurement.

(1) O. FOLIN und A. D. MARENZI, *Journ. of biol. Chem.*, 1929, t. 88-89. — (2) J. ROCHE, R. MICHEL et M. MOUTTE, *Bul. Soc. Ch. de France*, juin 1944, sous presse. — (3) H. PAAL und G. MOTZ, *Biochem. Ztschr.*, 1935, 279, 106. — (4) F. W. BERNHART, *Proc. Am. Soc. Biol. Chemists*, 1938, 32, 10.

(*) Il est à noter que la coloration obtenue, par application de la technique de dosage à des solutions de thyroxine, est insignifiante même pour 1 mg de ce produit.

Caractères des graines et huiles de caméline de Provence;
par M. CARRIÈRE.

La culture de la caméline (*Camélina sativa*) a été reprise en France en même temps que celle du colza, conséquence des difficultés que nous impose la guerre.

Le cycle végétatif de la caméline dure de 90 à 100 jours, le rendement en huile est environ 400 à 450 kg à l'hectare.

La caméline, qui n'est pas très exigeante sur la qualité du terrain, supporte la chaleur et la sécheresse et constitue une culture appropriée à la Provence.

L'huile de caméline est peu connue, aussi avons-nous pensé indiquer les principaux caractères d'une huile provenant de la récolte 1943.

La graine contient de 33,9 à 38,7 0/0 de matières grasses. Un lot de graines nous a donné à l'analyse les caractères suivants :

Humidité	5,9
Matières grasses (éther pétrole) 60-80°	38,7
Matières protéiques	19,22
Cellulose	3,92
Cendres	3,71
Extractif non azoté	28,55

L'huile extraite à l'éther de pétrole 60°-80° a une belle couleur jaune et possède une odeur de choux pas très accusée. Les caractères physiques et chimiques déterminés par les méthodes internationales sont les suivants :

Densité à 20°.....	0,9239
Indice de réfraction à 20°.....	1,4768
Viscosité CGS à 34°.....	0,3213
— 61°,5.....	0,1385
— 80°.....	0,0893
— 100°.....	0,0647
Acidité oléique.....	2,25
Indice de saponification.....	186,7
— d'iode.....	150
— de sulfocyanogène.....	101,5
— de polybromures.....	34,3
— de Hehner.....	95,7
PM des acides gras.....	292
Indice d'iode des acides gras.....	158,5

D'après ces caractères : indice de sulfocyanogène supérieur à 90 et indice de polybromure élevé, l'huile contient une assez forte proportion d'acide linoléique et son emploi dans l'industrie des peintures et vernis semble tout indiqué.

Nouvelle synthèse d'aldéhydes-esters à chaîne normale ;
par Pierre BAUDART.

Les termes supérieurs (à partir de C₆) s'obtiennent aisément : il suffit d'ozoniser dans des conditions déterminées, les esters des acides oléique, érucique, undécylénique et ses homologues supérieurs pour obtenir respectivement les aldéhydes esters en C₈, C₁₀, C₁₂, etc... La matière première est abondante et peu coûteuse (NOLLER et ADAMS, *J. Am. Chem. Soc.*, **48**, 1080, 1926; TOMKO et ADAMS, *Id.*, 1927, **49**, 526). La préparation des termes inférieurs est, par contre, très délicate. Dans le présent travail, j'ai mis au point une méthode de synthèse utilisant comme point de départ les monoesters de diacides. Le principe est le suivant : la fonction acide libre est transformée en fonction nitrile, celle-ci réduite par Cl₂Sn suivant la méthode de H. STEPHEN (*J. Chem. Soc.*, **127**, 1874, 1925 et 2786, 1930) conduit à l'aldéhyde.

Mode opératoire. — 1 mol d'acide-ester est transformée en chlorure-ester par SOCl₂ suivant les méthodes habituelles. Celui-ci débarrassé de l'excès de SOCl₂ est versé lentement dans une solution d'ammoniaque concentrée maintenue à 0° et agitée mécaniquement. L'amide-ester obtenue, séparée par filtration et séchée est traitée par 1,5 mol de SOCl₂ à l'ébullition pendant 30-45 minutes. Le mélange repris par de l'eau glacée, lavé à CO₂Na₂, rectifié dans le vide, fournit un nitrile-ester. 1 mol de ce nitrile est ajoutée à l'huile étherée obtenue préalablement en faisant passer un courant de ClH sec dans une suspension de 1,5 mol de SnCl₄ anhydre dans 8 à 10 mol d'éther sec jusqu'à disparition de toute particule solide. Le tout est laissé au repos pendant un temps variable suivant le nitrile-ester traité (1 semaine à 1 mois). L'imino-chlorure-ester qui se dépose est séparé par décantation, dissout dans l'eau et la solution chauffée au bain-marie jusqu'à ce que l'aldéhyde se sépare en une couche huileuse que l'on extrait à l'éther de pétrole, lave à CO₂Na₂ et rectifie dans le vide.

J'ai ainsi préparé : l'aldéhyde-ester adipique, obtenant successivement : hexanamide-6-oate-1 d'éthyle F. 75°-76°, hexane-nitrile-6-oate-1 d'éthyle Eb. : 103°-105°, hexanal-6-oate-1 d'éthyle Eb. : 97°-98° (rendement à partir de l'adipate acide d'éthyle, 50 à 60 0/0).

$$n_D^{25} = 1,4418$$

$$d_4^{25} = 1,039$$

2.4-dinitrophénylhydrazone F. 75°
Semicarbazone F. 86°

L'aldéhyde-ester subérique : octanamide-6-oate-1 d'éthyle F. 63°-64°, octanénitrile-6-oate-1 d'éthyle Eb. : 130°-133°, octanal-8-oate-1 d'éthyle Eb. : 127°-129° (Rt, 40 : à 50 0/0).

$$n_D^{25} = 1,4325$$

$$d_4^{25} = 0,978$$

2.4-dinitrophénylhydrazone F. 64°
Semicarbazone F. 74°

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 70. — Action de l'acide periodique sur le saccharose. II. Hydrolyse à 100° de l'acide obtenu après oxydation par l'acide periodique puis par le brome; par MM. P. FLEURY et J. COURTOIS (5.3.43).

Les fonctions α -glycol du saccharose sont oxydées par l'acide periodique qui respecte les trois ponts oxydiques.

Le tétraldéhyde formé a été oxydé par le brome en un tétracide (Fleury et Courtois) (5). Ce tétracide libre est rapidement hydrolysé en donnant naissance à des substances réductrices. Après avoir effectué quelques réactions analytiques sur l'hydrolysât, nous avons confirmé la constitution du tétracide en identifiant les produits formés au cours de l'hydrolyse.

1° Aldéhyde glycolique et anhydride carbonique provenant tous les deux de la décarboxylation spontanée de l'acide hydroxypyruvique libéré primitivement par l'hydrolyse.

2° Acide *d*-glycérique isolé sous forme de sel de strontium.

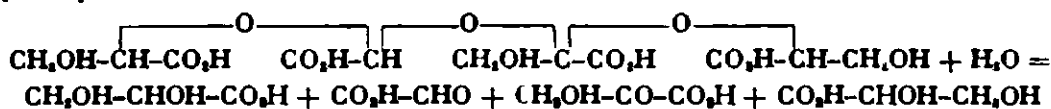
3° Acide glyoxylique identifié:

a) Par oxydation bromée en acide oxalique qui a été isolé;

b) Par condensation avec l'acétophénone en acide diphenylacetylacétique qui a été également isolé.

Dans le mémoire précédent nous avons montré que le saccharose était oxydé par l'acide periodique avec rupture de ses fonctions α -glycol, les ponts oxydiques se trouvant respectés. Les données analytiques concordent avec la formation d'un tétraldéhyde, les fonctions aldéhydiques ont été oxydées par le brome et nous avons isolé les sels de baryum et strontium d'un corps qui semble homogène et dont la composition concorde avec celle du tétracide attendu. Afin de confirmer sa constitution nous l'avons hydrolysé. L'hydrolyse des diacides dérivant des hétérosides s'accompagne de la rupture du pont oxydique et de la formation de deux monoacides qui peuvent être identifiés. Jackson et Hudson (6). En tenant compte de leurs résultats, notre tétracide devrait être hydrolysé de la façon suivante: le radical dérivant du fructose donnerait naissance à de l'acide hydroxypyruvique (dont la fonction cétonique représente celle du lévulose primitif) et à de l'acide *d*-glycérique, le radical dérivant du glucose fournirait l'acide glyoxylique (où l'on retrouve le groupement aldéhydique du glucose) et l'acide *d*-glycérique.

Les fonctions alcool portées par les carbones 4-5-6 étant disposées de la même façon dans le glucose et le fructose, les deux corps conduiront au même acide *d*-glycérique.



Nous avons d'abord effectué un certain nombre de réactions qualitatives permettant d'identifier ces trois corps, puis nous avons étudié la vitesse d'hydrolyse du tétracide, enfin nous avons séparé et identifié les trois corps.

Etude qualitative du tétracide et de ses produits d'hydrolyse. — A la température ordinaire, le sel de baryum du tétracide ne réduit ni l'acide periodique ni le réactif de Nessler, ni la liqueur de Fehling.

Chauffé avec quelques gouttes de résorcinol à 1 0/0 et de l'acide sulfurique concentré, il donne très nettement la réaction de Möhler-Denigès (2), la teinte rouge grenat avec des traces de corps est beaucoup moins saturée de violet qu'en effectuant la réaction sur l'acide tartrique. Avec le dioxynaphtalène en milieu sulfurique à 100° on obtient une coloration marron foncé (réaction d'Eegriwe (3)). Une solution à 2 0/00 de sel de baryum portée 10 minutes à 100° avec 10 0/0 de ClH N libère des composés réducteurs qui, à la température ordinaire réduisent l'acide periodique, le réactif de Nessler et la liqueur de Fehling.

Fischer, Baer et Niedecker (4) ont décrit un certain nombre de réactions réductrices de l'aldéhyde de l'acide tartronique ($\text{CHO}-\text{CHOH}-\text{CO}_2\text{H}$) isomère aldéhydique de l'acide cétonique hydroxypyruvique $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CO}-\text{CO}_2\text{H}$. Les produits d'hydrolyse du tétracide ne donnent pas ces réactions réductrices; à la température ordinaire ils ne réduisent en milieu acétique ni le nitrate d'argent, ni l'acétate de cuivre, ni le molybdate d'ammonium. A chaud le sel d'argent et le molybdate sont seuls réduits. L'hydrolysât, mélangé à du tryptophane, donne au contact de l'acide sulfurique concentré un anneau violet identique à celui obtenu en substituant de l'acide glyoxylique dilué à l'hydrolysât. Cet hydrolysât donne, avec le

perchlorure de fer dilué, la réaction de Berg des acides alcools. En milieu alcalin le chlorure ferrique ne donne pas naissance à la teinte violette des énoles.

Par hydrolyse spontanée à froid du tétracide libre il n'apparaît pas de corps donnant la réaction de Legal.

Ces diverses réactions indiquent la formation par hydrolyse de produits réducteurs, α d'acide-alcool; les réactions des acides glycérique et glyoxylique sont positives; il se forme en outre une autre substance réduisant la liqueur de Fehling à la température ordinaire.

Hydrolyse à 100° en fonction du temps. — Nous avons dosé les substances réductrices en fonction de la durée d'hydrolyse: 0,10 g de sel de baryum du tétracide sont additionnés d'acide sulfurique normal en quantité nécessaire pour insolubiliser exactement le baryum; la solution complétée à 20 cm³ est portée au bain-marie bouillant sous réfrigérant; nous avons déterminé ensuite l'action réductrice: 1° Sur le réactif de Nessler en 24 heures à la température ordinaire; 2° sur la liqueur de Fehling selon la technique de Bertrand. Nos résultats sont réunis dans le tableau I, la rupture du pont oxydique reliant les restes des deux sucres dans le tétracide paraît à peu près aussi rapide que dans le saccharose, l'hydrolyse du tétracide, en effet, est terminée en 15 minutes. Les substances réductrices formées ont le même pouvoir réducteur sur les sels cuivriques et sur les sels mercuriques.

Nous avons suivi polarimétriquement l'hydrolyse du tétracide, le pouvoir rotatoire dextrogyre diminue régulièrement, il devient très faible tout en restant faiblement mais nettement dextrogyre; malheureusement l'apparition de substances brônâtres rend impossible les lectures polarimétriques après une certaine durée d'hydrolyse.

TABLEAU I.

Durée d'hydrolyse.....	0	5 min.	15 min.	30 min.	60 min.
Cm ² d'O M/20 fournis par les sels mercuriques.....	0	2,6	5,0	5,0	5,0
Cm ² d'O M/20 fournis par les sels cuivriques	0,14	3,36	4,75	—	5,1

Hydrolyse du tétracide en fonction du temps, d'après le pouvoir réducteur soit sur l'iodomercurate alcalin, soit sur la liqueur cuprototassique.

Au cours de ces divers essais nous avons été frappés par le fait qu'il apparaissait progressivement un dégagement gazeux. Le gaz a été identifié à l'anhydride carbonique, nous avons supposé qu'il provenait de la décarboxylation de l'acide hydroxypyruvique en CO₂ et aldéhyde glycolique (diose).



La formation de diose expliquerait la réduction du réactif de Fehling à la température ordinaire par le tétracide hydrolysé. Nous avons alors dosé l'acide carbonique libéré par hydrolyse.

Dosage de l'anhydride carbonique libéré par hydrolyse. — Le sel de baryum du tétracide est traité par de l'acide sulfurique dilué; le flacon est plongé jusqu'au col dans un bain-marie bouillant, il est traversé par un courant d'air privé d'anhydride carbonique par barbotage préalable dans deux flacons laveurs contenant de la soude et de l'eau de baryte. CO₂ est capté dans deux autres flacons contenant de la baryte titrée additionnée de 20 0/0 de chlorure de baryum, la baryte en excès est titrée à la phtaléine par une solution titrée d'acide chlorhydrique renfermant 20 0/0 de Cl₂Ba, selon la technique de Winkler. Le dernier flacon est relié à une trompe pour assurer le cheminement du courant gazeux.

CO₂ commence à se dégager au bout d'un quart d'heure, il ne provient donc pas de carbonates, on recueille en 1 heure 50 0/0 de la quantité totale dégagée, 40 0/0 dans la 2^e heure, 10 0/0 dans la troisième. Le dégagement de CO₂ est bien plus lent que la libération des fonctions réductrices, il provient donc d'une réaction accessoire. Nous avons dosé, après 3 heures d'hydrolyse: a) CO₂ dégagé; b) l'excès d'acide demeurant en solution; c) les substances réductrices libérées à l'aide du réactif de Nessler et de l'hypolodite. Le sel de baryum ayant une hydratation variable, nous indiquons dans le tableau II les chiffres trouvés et les chiffres théoriques calculés en supposant qu'une molécule de tétracide libère une molécule d'acide carbonique, deux aldéhydes (acide glyoxylique et aldéhyde glycolique) et qu'il disparaît une molécule d'acide monovalent (décarboxylation en aldéhyde glycolique de l'acide hydroxypyruvique).

Nous avons effectué un essai identique sur le sel de strontium du tétracide. Nos divers résultats (tableau II) sont ramenés à 1 g de sel.

Le dégagement d'anhydride carbonique concorde assez bien avec la théorie; par molécule d'anhydride dégagé il a disparu une molécule d'acide monovalent, ce qui indique son origine à partir d'un carboxyle. La concordance des pouvoirs

TABLEAU II.

	Sel de baryum		Sel de strontium	
	Théorie	Trouvé	Théorie	Trouvé
Cm ³ de CO ₂ N/10 (M/20) fixés par la baryte.....	31,1	31,4	86,83	88,2
Diminution d'acidité de la solution (en cm ³ d'acide N/10)	15,5	13,25	18,41	21,0
Aldéhydes M/10 libérés dosés par mercure-réduction.....	21,2	25,1	—	—
Aldéhydes M/10 libérés dosés à l'hypiodite.....	31,1	25,9	86,83	80,8

Décomposition à 100° de l'acide hydroxypyruvique résultant de l'hydrolyse du tétracide.

réducteurs vis-à-vis des sels mercuriques et de l'hypiodite indique que les substances réductrices sont uniquement aldéhydiques. *A priori* l'acide hydroxypyruvique ne doit pas réduire l'hypiodite en tant que cétone, mais il pourrait être ioduré en iodoforme car il possède le groupement CH₂OH-CO, nous n'avons pas décelé la formation d'iodoforme. D'autre part il devrait réduire le réactif de Nessler; en effet Schuster (8) a observé que l'hydroxyacétophénone CH₂OH-CO-C₆H₅ réduisait ce réactif à la température ordinaire.

Nous obtenons cependant une quantité de substances réductrices inférieures à la théorie mais l'aldéhyde glycolique semble se polymériser au cours de la réaction car le mélange prend une teinte brune. On ne peut admettre, en effet, que cet aldéhyde a été entraîné par la vapeur d'eau car dans l'essai avec le sel de strontium nous avons eu soin de faire barboter le gaz sortant du flacon dans de l'eau distillée, eau qui a été ajoutée ensuite à l'hydrolysât.

Nous avons alors cherché à identifier séparément les trois corps formés par hydrolyse.

1. — Identification de l'aldéhyde glycolique.

Nous avons soumis à l'entraînement par la vapeur d'eau à 100° une solution de tétracide de baryum additionnée d'acide sulfurique. Il passe lentement dans le distillat une substance neutre, réduisant à la température ordinaire la liqueur de Fehling, or, l'aldéhyde glycolique est entraînable par la vapeur d'eau et réduit le Fehling à froid.

D'autre part, on sait que l'acide périodique oxyde rapidement à 20° l'aldéhyde glycolique en aldéhyde formique et acide formique.



Cette réaction qui substitue un aldéhyde à un autre ne modifie pas le pouvoir mercurio-réducteur.

Or nous avons constaté que le distillat ne contient qu'un aldéhyde, que les actions réductrices exercées sur le distillat par le réactif de Nessler et par l'hypiodite sont quantitativement égales et que pour une molécule d'aldéhyde, estimée d'après le pouvoir mercurio-réducteur, il y a réduction d'une molécule d'acide périodique sans qu'il y ait modification du pouvoir mercurio-réducteur. De plus, après nous être assuré que le distillat ne renferme pas d'aldéhyde formique, nous avons pu isoler, après oxydation périodique, la combinaison caractéristique aldéhyde formique-dimédon. Ainsi le distillat contient un aldéhyde réduisant une molécule d'acide périodique en donnant naissance à une molécule d'aldéhyde formique, ces propriétés caractérisent l'aldéhyde glycolique.

Une autre partie du distillat a été oxydée par le brome en présence de carbonate de baryum; après élimination de l'excès de brome la solution ne réduit plus ni l'acide périodique, ni le réactif de Nessler, ce qui concorde avec la formation d'acide glycolique.

Avec le dioxy-1.7-naphtalène en milieu sulfurique il se développe à 100° une coloration violet permanganate caractéristique de l'acide glycolique. Eegriwe (3).

Nous espérons compléter l'identification de l'aldéhyde glycolique par l'isolement d'une combinaison définie, mais le distillat renferme trop peu d'aldéhyde, ce dernier se polymérise par concentration. Nos nombreux essais ont été infructueux, le distillat traité par la phénylhydrazine fournit une petite quantité d'osazone qu'il n'a pas été possible d'obtenir pure, l'osazone de l'aldéhyde glycolique est la dihydrazone du glyoxal. L'osazone obtenue fondait instantanément au bloc à 165°. Un échantillon témoin préparé à partir du glyoxal fondait à 170°-171°.

Oxydée par le brome, la solution d'acide glycolique formée était trop diluée, nous avons pu avoir ainsi des préparations très riches en acide glycolique mais encore impures.

II. — Identification de l'acide glycérique.

L'aldéhyde glycolique a été éliminé en partie par distillation, en partie par dissolution dans l'alcool fort, l'acide glycérique et l'acide glyoxylique ayant été transformés au préalable en sels de baryum insolubles dans l'alcool.

Dans le mélange de ces sels l'acide glyoxylique est oxydé par le brome en acide oxalique, cet acide est éliminé à l'état de sel de baryum, le glycérate de baryum soluble est précipité par l'alcool-éther, privé de baryum par l'acide sulfurique, neutralisé à la strontiane et purifié par cristallisation du sel de strontium. Voici comment nous avons opéré :

1° *Hydrolyse du sel de baryum du tétracide.* — 9,50 g du sel de baryum du tétracide sont triturés au mortier avec 100 cm³ d'eau et 60 cm³ d'acide sulfurique normal. Le mélange est agité pendant 4 heures à la machine, la suspension est transvasée dans un flacon surmonté d'un réfrigérant. Le ballon est porté 3 heures dans un bain-marie bouillant, l'on peut observer un abondant dégagement de CO₂. La solution refroidie est filtrée, neutralisée par l'eau de baryte au rouge de méthyle pour rester en milieu faiblement acide afin de ne pas détruire les aldéhydes. Après filtration nous concentrons sous vide jusqu'à 10 cm³;

2° *Séparation du glycérate de baryum d'avec le glyoxylate de baryum.* — Le résidu de la distillation est neutralisé par la baryte en présence de phtaléine et additionné de 500 cm³ d'alcool à 90°, il se forme un précipité recueilli après 24 heures à la glacière, le résidu est repris par 50 cm³ d'eau bouillante et filtré, le précipité A servira à l'identification de l'acide glyoxylique. En effet, le glycérate de baryum est beaucoup plus soluble que le glyoxalate de baryum et se trouve en majeure partie en solution. Pour débarrasser cette solution des petites quantités de glyoxalate qu'elle contient encore, nous l'additionnons de 10 g de carbonate de baryum et en plusieurs fois de 5 cm³ de brome.

Après contact de 4 jours à l'obscurité et agitations fréquentes nous filtrons; le résidu B servira à la recherche de l'acide oxalique. Le filtrat est débarrassé de l'excès de brome par barbotage d'un courant d'air sous pression réduite, le bromure est éliminé par double décomposition avec le carbonate d'argent fraîchement précipité, ce dernier devra être agité mécaniquement avec la solution. Après essorage, le filtrat est débarrassé de traces d'argent par un courant d'hydrogène sulfuré; le sulfure d'argent est éliminé après agitation avec du noir animal et filtration, le filtrat est évaporé à sec, repris par 30 cm³ d'eau de baryte saturée et porté 30 minutes à 100° pour saponifier l'acide glycérilglycérique qui aurait pu se former à partir de l'acide libéré au cours de ces opérations; l'excès de baryte est neutralisé par l'acide sulfurique en présence de phtaléine;

3° *Isolement du glycérate de baryum.* — La solution filtrée est amenée à consistance sirupeuse et précipitée par addition de 100 cm³ d'alcool à 96° puis, après 24 heures, de 30 cm³ d'éther. Le dépôt gommeux repris par 5 cm³ d'eau bouillante est à nouveau précipité par l'alcool-éther. Nous obtenons après dessiccation 1,491 g d'une poudre blanche; dissoute dans 20 cm³ d'eau, examinée sous 2 dm elle fait dévier à droite de 1°5' la lumière polarisée. Le baryum est alors précipité par un excès d'acide sulfurique, le précipité de sulfate de baryum correspondait à une teneur de 32,92 0/0 de Ba p. 100 de sel. Théorie pour (CH₂OH-CHOH-CO₂)₂ Ba : 39,48 0/0;

4° *Transformation en glycérate de strontium.* — La solution est neutralisée à la phtaléine par de l'hydrate de strontiane, concentrée au bain-marie, le sulfate de strontium est éliminé et la liqueur suflageante concentrée à consistance sirupeuse, par addition d'un mélange à volumes égaux d'alcool à 96° et d'éther il se dépose une masse gommeuse qui, après deux mois de séjour à la glacière s'est résolue en petits cristaux finement adhérents au verre;

5° *Identification.* — Ces cristaux desséchés à l'air libre renferment 25,05 0/0 de strontium. Théorie pour :



Après une nouvelle recristallisation dans l'alcool-éther nous isolons 0,64 g (rendement 15 0/0) d'un corps contenant 25,13 0/0 de Sr. H 0/0 trouvé : 4,98-5,06. Théorie 4,19. C 0/0 : 21,06-20,36. Théorie 21,58. Ce sel desséché à 100° dans le vide perd 4,90 0/0 de son poids (théorie pour 2 H₂O 10,79 et pour 1 H₂O seul éliminé 5,04). Par séjour à l'air, le sel desséché récupère son hydratation primitive. La composition centésimale du corps isolé concorde assez bien avec celle du glycérate de strontium hydraté.

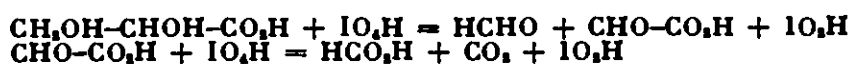
Nous avons confirmé analytiquement que nous étions en présence du glycérate de strontium :

1° Le sel obtenu donne, d'une façon extrêmement intense, la réaction sulfo-résorcinique de Möhler-Denigès;

2° Avec le chlorure ferrique il donne la réaction de Berg des acides alcoole;

3° Il est oxydé par l'acide periodique de la même façon que l'acide glycérique :

P. Fleury (recherches inédites) a pu constater en effet que l'acide periodique attaque l'acide glycérique en 2 étapes: a) Rapidement, l'acide glycérique est d'abord oxydé en acide glyoxylique et aldéhyde formique; b) l'acide glyoxylique ainsi formé est lui-même lentement oxydé en acide formique et anhydride carbonique. L'acide glyoxylique mercuro-réducteur est donc transformé en substances sans action sur le réactif de Nessler.



Nous avons étudié l'action de l'acide periodique sur 279,4 mg de notre corps, les résultats sont rapportés à 100 mg de corps. On calcule que 0,10 g de glycérate de strontium à 2 H₂O doivent réduire dans la première étape 6 cm³ de solution M/10 d'acide periodique et donner naissance à 11,9 cm³ de solution M/10 d'aldéhydes et que dans la seconde étape 6 cm³ de solution M/10 d'acide periodique sont réduits en même temps que disparaissent 6 cm³ de solution M/10 d'aldéhydes.

Les résultats du tableau III montrent que l'oxydation periodique de notre corps

TABLEAU III.

	Théorie Trouvé				Théorie Trouvé		
Durée de l'oxydation à la température ordinaire (en heures)	0,5	0,5	2	24	48	72	72
Cm ³ de sol M/10 d'acide periodique réduits	6,0	6,75	9,1	11,4	11,9	12,0	12,1
Cm ³ de solution M/10 d'aldéhydes libérés....	12,0	11,0	9,3	7,73	6,9	6,0	6,5

Oxydation periodique de l'acide glycérique extrait des produits d'hydrolyse du tétracide.

s'effectue comme celle de l'acide glycérique, le pouvoir mercuro-réducteur diminue parallèlement à la réduction de la seconde molécule d'acide periodique. C'est au formaldéhyde qu'il faut attribuer l'action réductrice après 72 heures, à ce moment nous avons pu doser une quantité d'aldéhyde formique correspondant à 6 cm³ de solution M/10 par pesée de la combinaison avec le dimédon, ce précipité fondait à 189° en même temps qu'un échantillon préparé à partir du formaldéhyde.

L'oxydation periodique confirme donc que le corps isolé est du glycérate de strontium.

III. — Identification de l'acide glyoxylique.

Nous l'avons caractérisé par oxydation en acide oxalique et par condensation avec l'acétophénone en acide diphenylacétiqué (J. Bougault (I)).

a) *Oxydation en acide oxalique.* — Le résidu A obtenu au cours de l'isolement de l'acide glycérique est constitué principalement de glyoxalate de baryum très peu soluble dans l'eau quand il a été précipité comme nous l'avons observé sur un échantillon préparé à partir de l'acide glyoxylique. Cette fraction insoluble A est fortement mercuro-réductrice, elle est mise en suspension dans 100 cm³ d'eau et additionnée de 10 g de carbonate de baryum et en plusieurs fois de 5 cm³ de brome. Après 4 jours le résidu insoluble est mélangé au résidu B qui provient de l'oxydation bromée de la fraction soluble. Les deux précipités renferment un excès de carbonate de baryum et de l'oxalate de baryum, nous le dissolvons dans le minimum d'acide chlorhydrique dilué, portons à l'ébullition pour chasser CO₂ et neutralisons à la soude en présence de rouge de méthyle, l'oxalate de baryum précipite, nous le recueillons après 2 jours et le purifions par redissolution dans CH₃H et neutralisation au rouge de méthyle. Le précipité est alors trituré avec un large excès d'acide sulfurique dilué; l'acide oxalique libéré est extrait par agitation mécanique avec de l'éther. La solution étherée laisse un résidu purifié par deux recristallisations successives dans l'eau distillée. Nous avons facilement isolé 0,15 g d'un corps identifié à l'acide oxalique bihydraté CO₂H-CO₂H + 2 H₂O. Ce corps fond instantanément à 102° dans son eau de cristallisation, par chauffage progressif il se déshydrate et se sublime vers 150° sans charbonner ni laisser de résidu. Un échantillon témoin s'est comporté de même.

L'acide fournit les réactions de l'acide oxalique avec le sulfate manganéux et le bichromate Malmy (7). 80,8 mg de corps sont neutralisés par 12,53 cm³ de HO Na N/10, théorie 12,8 cm³ et réduisent 13,05 cm³ de permanganate N/10 (théorie 12,8).

Le corps isolé est donc de l'acide oxalique, cependant la formation d'acide oxalique par oxydation bromée des produits d'hydrolyse ne peut être considérée

comme un critère suffisant de la présence d'acide glyoxylique, c'est pourquoi nous avons complété son identification par la formation d'acide diphenylacylacétique.

b) *Condensation en acide diphenylacylacétique.* — 10 g de sel de baryum du tétracide sont triturés au mortier avec 60 cm³ d'eau et 10 cm³ d'acide sulfurique à 20 0/0 en volume. La suspension est placée dans le flacon central d'un appareil à entraînement à la vapeur. Le flacon porté à 100° est traité par un courant de vapeur d'eau bouillante pour éliminer la majeure partie de l'aldéhyde glycolique. Le résidu de l'entraînement est filtré, nous émulsionnons 5 cm³ d'acétophénone par agitation et alcalinisons par 5 cm³ de lessive de soude. Après 4 jours de contact et fréquentes agitations l'excès d'acétophénone est éliminé par épuisement à l'éther. La solution est acidifiée par l'acide sulfurique et il apparaît un louche par suite de la précipitation d'acide diphenylacylacétique. L'aldéhyde glycolique qui n'a pas été entraîné s'est polymérisé en milieu alcalin et a donné des substances de couleur marron foncé. L'acide diphenylacylacétique fixe énergiquement ces substances et il a été impossible de l'en débarrasser par emploi d'adsorbants (norite-alumine), redissolution dans les alcalis et reprécipitation en milieu acide même en répétant cette opération plusieurs fois. Finalement nous l'avons purifié par une série de recristallisations fractionnées dans les alcools à 50° et 70°, les premiers cristaux fixant la substance colorée. Après 4 recristallisations nous avons obtenu un corps jaunâtre, insoluble dans l'eau, soluble dans les alcalis dilués et les solvants organiques.

Il fond à 129°,5 au bloc, son point de fusion ne s'élève pas après 2 nouvelles recristallisations. Un échantillon d'acide diphenylacylacétique a été préparé à partir d'acide glyoxylique obtenu en oxydant l'acide tartrique par l'acide périodique, il fondait à 130° et après mélange à notre corps à 129°.

Nous avons déterminé le poids moléculaire du corps isolé en titrant alcalimétriquement à la phtaléine sa solution alcoolique.

Prise d'essai 0,176 g HO Na N/50 utilisé 30,25 cm³. Poids moléculaire trouvé : 290,9. — Calculé pour (C₁₅H₁₃-CO-CH₂)_n = CH-CO₂H. P. M. 296.

Nous sommes donc en présence d'acide diphenylacylacétique, la formation de ce dernier est caractéristique de l'acide glyoxylique (Bougault (1)).

Conclusions.

Nous avons donc pu identifier les 4 corps formés par hydrolyse du tétracide : anhydride carbonique-aldéhyde glycolique-acide *d*-glycérique et acide glyoxylique.

(1) J. BOGAULT, C. R. Ac. Sc., 1909, 148, 1270. — (2) G. DENIGÈS, *Précis de chimie analytique*, Maloine, 1931. — (3) E. EGGRIWE, Z. anal. chem., 1932, 89, 121. — (4) FISCHER, BAER et NIEDECKER, *Helv. Chim. Acta*, 1937, 20, 1226. — (5) P. FLEURY et J. COURTOIS, *Bull. Soc. Chim.*, 1943, 10, 245. — (6) E. JACKSON et S. HUDSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, 59, 994. — (7) M. MALMY, *Diagnose des médicaments chimiques*. Le François. — (8) G. SCHUSTER, *J. Pharm. et Chim.*, 1935, 81, 32.

Laboratoire de Chimie Biologique (professeur: H. Hérissé
et professeur: P. Fleury), de la Faculté de Pharmacie de Paris.

N° 71. — Sur les volumes spécifiques des systèmes nitrocellulose-acétone, les chaleurs de dilution et l'état semi-idéal des solutions acétoniques de nitrocelluloses; par Édouard CALVET (21.11.43).

L'étude calorimétrique de la gélatinisation des nitrocelluloses par l'acétone et celle des tensions de vapeur des gels avaient déjà permis à l'auteur de montrer l'existence d'un changement de structure pour $n=6$ (n étant le nombre de molécules d'acétone fixées par chaînon C₆ de nitrocelluloses). La présente étude des volumes spécifiques des mélanges nitrocellulose-acétone confirme ce résultat: il y a discontinuité très marquée dans la courbe des volumes spécifiques-titres en nitrocellulose pour $n=6$ (titre 0,44 en dinitrocellulose). Les particularités de cette courbe sont interprétées par l'auteur.

Les travaux de Schulz sur les tensions de vapeur et les pressions osmotiques des mélanges nitrocellulose-acétone récemment publiés démontrent aussi un changement de structure pour un titre voisin de 0,5, ce qui est en bon accord avec nos résultats.

Pour la valeur $n=6$ il y a passage de l'état de gel (structure encore ordonnée) à celui de solution (état désordonné).

L'étude des chaleurs de dilution des solutions nitrocellulose-acétone et celle des volumes spécifiques montrent qu'elles peuvent être classées parmi les solutions semi-idéales, au sens de Guggenheim, à partir de $n=25$ environ.

Dans de précédentes études sur la gélatinisation des nitrocelluloses par l'acétone, nous avons déjà montré expérimentalement l'existence probable d'un complexe de solvation de composition 6 mol d'acétone par chaînon C₆ de nitrocellulose. Ce résultat découle des faits suivants:

1° Nous avons tracé la courbe donnant les quantités de chaleur Q dégagées par la fixation de n molécules d'acétone sur le chaînon C6 de nitrocellulose. Cette courbe présente une discontinuité pour $n = 6$ suivie aussitôt d'un *maximum de l'effet thermique* (1);

2° La mesure des tensions de vapeur des gels de nitrocellulose à l'acétone nous a permis de tracer la courbe concentration-activité; l'activité étant mesurée par la valeur du rapport H/H_0 avec H = tension de vapeur de l'acétone dans des tubes contenant les gels et H_0 = tension de vapeur de l'acétone pure. Cette courbe montre aussi un brusque changement de pente pour $n = 6$ (2).

Nous avons conclu que pour la valeur remarquable $n = 6$ il doit se produire un changement dans l'ordre du système: passage de l'état de gel (encore ordonné) à l'état de solution (état désordonné).

Toutes les constantes physiques du système doivent plus ou moins varier brusquement pour $n = 6$ et notamment le volume spécifique. C'est dans le but de vérifier cette conclusion que nous avons réalisé le présent travail. D'autre part, la connaissance de la variation du volume spécifique en fonction du titre de la solution nous permettra de savoir si les solutions acétoniques de nitrocellulose sont ou non des solutions semi-idéales dans le sens défini par Guggenheim (3) (c'est-à-dire des solutions qui jouissent de la double propriété de se mélanger à température et pression constante sans effet thermique et sans contraction ni dilatation) et, le cas échéant, à partir de quelle concentration elles sont semi-idéales.

Méthode utilisée.

Nous sommes partis de nitroramies à 11,5 0/0 d'azote et d'acétone pure. Nous avons mesuré à 0° et à 15° les densités des gels et des solutions au moyen de picnomètres soigneusement étalonnés avec l'eau et le mercure:

a) Pour les solutions diluées jusqu'à $n = 20$ mol d'acétone par chaînon C6 environ, il n'y a aucune difficulté particulière. Les solutions pouvaient être préparées à l'avance et introduites dans le picnomètre par poussée du liquide. Le picnomètre lui-même était placé dans une atmosphère de vapeur d'acétone dont la tension était celle de la solution, afin d'éviter toute évaporation;

b) Pour les solutions plus concentrées, de $n = 20$ à $n = 5$, il a fallu les préparer à l'intérieur même du flacon à densité et employer des appareils à bouchons très soigneusement rodés. On pesait une certaine quantité de nitroramie placée à l'intérieur du flacon à densité et on ajoutait de l'acétone liquide. De nombreuses bulles d'air restaient alors en suspension. On attendait leur départ et on aidait celui-ci par centrifugation. Il fallait ensuite attendre que la solution devienne parfaitement homogène, ce qui demandait plusieurs journées.

Nous avons opéré aussi de la façon suivante:

On réalisait avec une solution acétonique de nitrocellulose des films sans bulles bien transparents et on les utilisait à la place des nitroramies. On évitait ainsi la formation de bulles d'air au cours de la dissolution;

c) Pour les gels concentrés en nitrocellulose ($n < 6$) on utilisait des films de nitrocellulose privés de solvant résiduel par trempage dans l'eau et évaporation dans le vide en présence de P_2O_5 . On laissait ensuite absorber la vapeur d'acétone dans une atmosphère vide d'air mais saturée de vapeur d'acétone jusqu'à obtenir la concentration désirée.

Nous avons aussi opéré en sens inverse en évaporant très lentement des solutions placées à l'intérieur du flacon à densité:

Après pesée du gel on remplissait le flacon à densité avec du mercure à 0° et à 15° et on évaluait le poids du mercure ajouté. On en déduisait le volume du gel. Quel que soit le procédé adopté, nous avons trouvé des résultats concordants.

L'opération présente de sérieuses difficultés. Il faut éviter la formation de bulles, empêcher toute évaporation d'acétone, assurer l'homogénéité du gel, ce qui exigeait une attente variant de quelques jours à 1 mois. On s'assure de l'homogénéité du gel par l'observation directe d'abord et en vérifiant que le volume du gel ne change pas avec le temps (la quantité de mercure nécessaire pour remplir le flacon à densité ne varie plus au cours du temps).

Nous avons largement dépassé les limites ci-dessus indiquées pour chaque procédé de mesure de façon à vérifier que le changement de méthode opératoire n'introduisait pas d'erreurs systématiques.

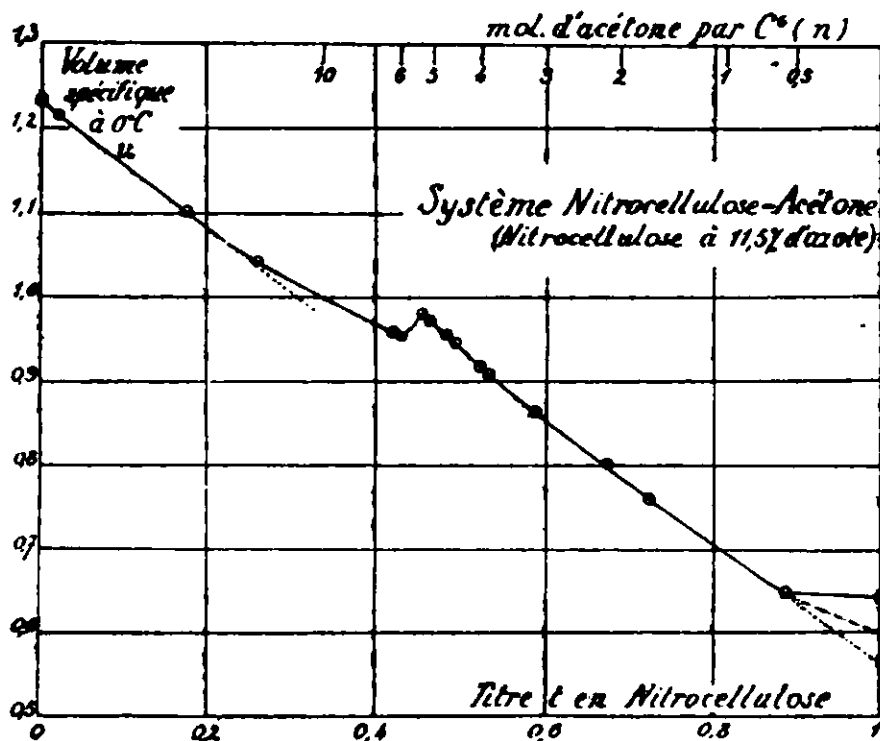
La précision de nos mesures est de l'ordre de 1/1000.

Résultats des mesures.

Le graphique suivant représente les volumes spécifiques V_0 des mélanges nitrocellulose-acétone à 0° en fonction du titre en nitrocellulose.

Le volume spécifique V_0 varie linéairement avec le titre t en nitrocellulose

depuis $n = \infty$ jusqu'à n voisin de 25, ce qui permet de prévoir que, dans cet intervalle, le système acétone-complexe acétone-nitrocellulose se comporte comme une solution semi-idéale. Puis pour $6 < n < 25$ la courbe $V_0 = f(n)$ s'écarte très peu de la droite précédente.



Pour $n = 6$ ($t = 0,43$) on observe une augmentation brusque du volume spécifique qui passe de 0,955 pour $n = 6,14$ à 0,980 pour $n = 5,345$ alors qu'il devrait être de 0,93 pour la même valeur de n si on extrapolait la courbe précédente.

Ce résultat est très remarquable et démontre un changement de structure au voisinage de $n = 6$; ce que nous avions déjà établi par nos mesures calorimétriques et nos mesures de tension de vapeur.

A partir de $n = 5,5$ environ et jusqu'à $n = 0,5$ on a encore une portion linéaire.

Entre $n = 0,5$ et $n = 0$ le volume spécifique diminue plus lentement avec le titre en nitrocellulose.

Nous n'avons pu réussir à mesurer d'une façon suffisamment précise la densité des films secs ou ayant absorbé moins de 0,5 mol d'acétone par chaînon C6. Ces films présentent des lacunes microscopiques qui apparaissent au cours du séchage et la valeur trouvée pour la densité est trop faible. Nous avons cependant obtenu des films bien transparents à l'œil nu ou à l'examen au microscope à un faible grossissement, mais on se rend compte de leur hétérogénéité sous un fort grossissement. Ces films ont une densité comprise entre 1,53 et 1,55 alors que la densité connue pour les dinitrocelluloses est de 1,66 et pour les trinitrocelluloses de 1,67 (Kast) (4). Avec les films que nous avons obtenus, le volume spécifique V_0 varie très peu au cours du séchage et la courbe $V_0 = f(n)$ présente une cassure pour $n = 0,5$. Il est à remarquer cependant que même si on adoptait la valeur $V_0 = 0,60$ correspondant à la densité 1,66 on trouverait encore un brusque changement de pente de la courbe $V_0 = f(n)$ pour n voisin de 0,5. Enfin si on prolongeait la courbe $V_0 = F(n)$ obtenue entre $n = 5,5$ et $n = 0,5$ jusqu'à $n = 0$ on trouverait un volume spécifique de 0,565 correspondant à une densité de 1,77 bien plus élevée que celle qui est habituellement adoptée pour les nitro-celluloses.

Gonflement au cours de l'absorption d'acétone.

Nous définirons le gonflement par le rapport du volume du gel à celui du film sec obtenu après séchage complet du gel.

Si on considère un film sec de nitrocellulose, on constate au cours de l'absorption progressive d'acétone que le gonflement est constamment croissant. Il est d'abord lent entre $n = 0$ et $n = 0,5$. Puis il est plus rapide et régulier pour $0,5 < n < 5,5$. Entre $n = 5,5$ et $n = 6$ le gonflement est très faiblement croissant, presque stationnaire; il passe de la valeur 3,63 pour $n = 5,5$ à 3,68 pour $n = 6,0$ (alors qu'il atteindrait la valeur 3,88 si la variation régulière précédente se poursuivait jusqu'à $n = 6,0$). Entre $n = 6,0$ et $n = \infty$ le gonflement croît régulièrement.

Interprétation.

Les résultats précédents sont en très bon accord avec ceux que nous avons pu déduire de nos expériences calorimétriques. Entre $n = 0$ et $n = 0,5$ il y a pénétration des molécules d'acétone dans le réseau de la nitrocellulose sans déformation appréciable de ce réseau. La chaleur dégagée par la formation du complexe nitrocellulose-acétone représente le seul effet thermique (positif) qui se produit.

Puis, l'effet thermique diminue un peu par suite du gonflement qui a lieu jusqu'à $n = 6$ environ.

Au voisinage de la concentration remarquable $n = 6$ il y a écroulement du réseau en même temps que le complexe nitrocellulose-acétone cesse de se former. Il y a passage de la forme ordonnée à l'état dispersé. Au cours de cette transformation le volume spécifique diminue tandis qu'on atteint le maximum de l'effet thermique.

On a ensuite affaire à un mélange du complexe nitrocellulose-acétone avec l'acétone en excès. La solution devient semi-idéale au sens de Guggenheim à partir de $n = 25$ environ, c'est-à-dire que les volumes occupés par les constituants du mélange s'ajoutent sans contraction ni dilatation et que la dilution ne produit pas d'effet thermique sensible.

Nous avons vérifié ce dernier point par de nouvelles mesures calorimétriques.

Nouvelles déterminations des chaleurs de dilution des solutions acétoniques de nitrocelluloses.

Ces expériences sont particulièrement difficiles à réaliser par suite de la lenteur de la diffusion du solvant dans les gels de nitrocellulose. Nous avons dû opérer sur de minces couches de gels et attendre pendant plusieurs heures l'homogénéité de la solution. Les effets calorifiques à mesurer étant faibles, nous avons dû travailler à la limite de la sensibilité du microcalorimètre A. Tian.

Nous poursuivons cette étude et elle fera l'objet d'une publication ultérieure. Mais, dès à présent, nous pouvons donner les résultats suivants :

La dilution se fait toujours avec refroidissement lorsqu'on part d'un gel pour lequel $n > 7$. Le refroidissement est intense pour n passant de 7 à 10 (environ 10.000 calories par C6. Il est plus faible pour n passant de 10 à 25 (environ 8.000 calories). Il est très faible pour n passant de 25 à 50 (environ 150 calories). Il est ensuite extrêmement faible jusqu'à la dilution infinie.

On peut donc conclure que les solutions acétoniques de nitrocellulose deviennent semi-idéales à partir de $n = 25$ environ.

Remarque. — Dans l'intervalle $0,5 < n < 5,5$ le volume spécifique croît plus vite que celui que donnerait l'addition des volumes occupés par les constituants du gel. Ce fait peut être interprété de la façon suivante : les molécules d'acétone qui pénètrent après $n = 0,5$ écartent les chaînes de glucose comme des coins relativement petits pourraient produire l'écartement de gros blocs. L'augmentation du volume total serait évidemment bien supérieure au volume propre des molécules d'acétone qui ont pénétré dans le réseau.

Comparaison de ces résultats avec ceux récemment obtenus par Schulz.

Nous venons d'avoir connaissance d'une étude de Schulz (5) « sur des états de gonflement ordonnés des nitrocelluloses » postérieure à nos publications sur la calorimétrie et les tensions de vapeur des gels de nitrocellulose à l'acétone (*loc. cit.*) Schulz a étudié les tensions de vapeur et les pressions osmotiques du système nitrocellulose-acétone et a établi que l'entropie de gonflement change de signe pour un degré de gonflement « voisin de 3 » correspondant à un titre « voisin de 0,50 ». Cet auteur rapproche ce résultat de ceux de Kratky, Sekora et Treer (6) qui ont trouvé aux rayons X des structures en réseau saisissables jusqu'à un degré de gonflement « d'environ 3 ». Schulz en conclut qu'au delà de cette valeur, le gel passe à l'état de solution.

Or, nous étions arrivé à la même conclusion en fixant à 6 le nombre de molécules d'acétone fixées par chaînon C6 lorsqu'on atteint le maximum des effets thermiques produits au cours de l'absorption progressive d'acétone par la nitrocellulose et à la même valeur lorsqu'on considère le brusque changement de pente des courbes concentrations-activités. Nous retrouvons encore un résultat analogue par l'étude des volumes spécifiques des mélanges nitrocelluloses-acétone.

La valeur $n = 6$ correspond à un titre de 0,43 pour une nitrocellulose à 11,5 0/0 d'azote et à 0,455 pour une nitrocellulose à 14 0/0 d'azote. Le gonflement est alors de 3,6 pour la dinitrocellulose.

Ces valeurs sont effectivement voisines de celles qui ont été repérées par Schulz

et l'on peut dire que nos résultats, établis indépendamment, sont en bonne concordance.

Conclusion. — La présente étude sur les volumes spécifiques des solutions acétoniques de nitrocellulose confirme nos précédentes conclusions sur l'existence d'un changement de structure du système nitrocellulose-acétone pour n voisin de 6. Les gels obtenus avec $n < 6$ représentent un complexe nitrocellulose-acétone qui se disperse dans un excès d'acétone pour $n > 6$ et donne des solutions semi-idéales (au sens de Guggenheim) à partir de $n = 25$ environ.

(1) E. CALVET, *C. R. Ac. Sciences*, 1941, **212**, 542-544; 1942, **212**, 126-128; 1942, **214**, 716-718 et *Ann. Fac. Sciences de Marseille* (série II, t. XV, fasc. 1, 1941, 1-10). — (2) E. CALVET, *C. R. Ac. Sciences*, 1942, **214**, 767-768, et *Ann. Fac. Sciences de Marseille* (série II, t. XVI, fasc. 1, 1942, 8-34). — (3) GUGGENHEIM, *Modern thermodynamics* (London, 1933). — (4) KAST, *Zeit. f. ges. Sch. u. Sprengstoffwesen*. — (5) SCHULZ, *Z. fur. phys. chem.*, **52**, 253-256 (novembre 1932). — (6) KRATKY, SEKORA et TREER (*Holz als Roh- und Werkstoff*, **4**, Heft, 2 (1941).

(Laboratoire de Chimie générale
de la Faculté des sciences de Marseille.)

**N° 72. — Le système ternaire : $\text{Cl}_2\text{Cd}-\text{ClNa}-\text{H}_2\text{O}$ entre $19^\circ 3$ et 100° ;
par H. HERING (25.11.43).**

Entre $19^\circ 3$ et 100° , le système $\text{Cl}_2\text{Cd}-\text{ClNa}-\text{H}_2\text{O}$ donne lieu à la formation de trois sels doubles : 1° Cl_2Cd , 2 ClNa , 3 H_2O anciennement connu, subsiste jusqu'à 100° . Sa solubilité est congruente dans tout l'intervalle étudié. Aux températures élevées, il dissout du chlorure de cadmium; 2° Cl_2Cd , ClNa , 2 H_2O est nouveau; il existe au-dessus de $37^\circ 7$ et est recristallisable dans l'eau au-dessus de $38^\circ 2$; 3° 4 Cl_2Cd , 3 ClNa , 14 H_2O , signalé également par BASSETT (*Journ. Chem. Soc.*, 1939, 653), est stable au-dessous de $44^\circ 0$ et recristallisable dans l'eau au-dessous de $40^\circ 3$. — On a précisé les conditions du dosage électrolytique du cadmium en solution chlorurée; on indique une modification de la méthode des restes permettant d'atteindre la composition des cristaux par une seule expérience.

Le système chlorure de cadmium-chlorure de sodium-eau avait été étudié en 1914 par Sudhaus (18), aux températures de $19^\circ 3$, $29^\circ 7$, $40^\circ 1$ et $54^\circ 5$. M^{lle} Adolff et moi avons repris cette étude en 1932-1933 dans l'intervalle $19^\circ 3$ - 60° ; les principaux résultats obtenus avaient été résumés dans une note (1). Depuis lors j'ai étendu le travail jusqu'à 100° . En 1939, Bassett, Henshall et Sergeant (2) ont publié l'isotherme de 25° , sans d'ailleurs citer notre note; nous confronterons leurs résultats avec les nôtres après avoir étudié l'isotherme de $19^\circ 3$.

Méthodes analytiques.

L'analyse des solutions ou mélanges a été faite en général par pesée, par dosage d'eau (extrait sec à 160° - 180°) et par dosage électrolytique de cadmium. Ce dernier était effectué sur les chlorures eux-mêmes, en milieu cyanuré, entre cathode fixe et anode tournante. La précision obtenue initialement n'était que de $\pm 0,2$ 0/0 environ. Les causes en étaient : 1° De légers dépôts cathodiques de carbone provenant de l'oxydation de CN^- probablement par ClO_2^- formé à l'anode (11); ils ont été supprimés par des additions, répétées au cours de l'analyse, de petites quantités de sels d'hydrazine (14); 2° la redissolution du dépôt par le bain d'électrolyse dans le court temps où la cathode retirée de l'électrolyte reste à l'air avant d'être plongée dans l'eau de lavage. Cette redissolution a été rendue insensible par un arrosage immédiat de la cathode au moyen du jet d'une pissette renversée, au moment même où l'on retirait vers le bas le becher contenant l'électrolyte. Dans ces conditions, 0,7 à 1 g de cadmium étaient déposés en 45 minutes, avec un courant de 1,5 amp (densité cathodique 1,8 amp/cm²); la précision dépassait 0,1 0/0.

Lorsque les solutions contenaient du bromate (voir plus loin), le dosage de l'eau par extrait sec n'était pas possible en raison de la décomposition partielle de BrO_3^- à l'étuve. Il était alors remplacé par un dosage pondéral de Cl^- ; le bromate d'argent est suffisamment soluble pour que l'élimination de cet ion soit superflue, en raison des faibles quantités présentes.

Le dosage de BrO_3^- s'est fait par iodométrie, avec $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$, env. 0,01 N, en milieu sulfurique environ 0,2 N, et en présence de 0,05 g de molybdate d'ammonium comme catalyseur.

Terminologie.

1° **Solutions constantes.** — On désignera, à la suite de Van t'Hoff, par solutions constantes les solutions appartenant à des systèmes invariants à température

et pression fixes. Ce seront donc pour nous les solutions saturées binaires et les solutions ternaires saturées de deux sels;

2° *Solubilité congruente ou non congruente.* — A une température déterminée, la solubilité d'un sel est dite congruente, lorsque ce sel n'est pas décomposé avec dépôt d'un autre solide sous l'effet d'une petite quantité d'eau. Un pareil sel est recristallisable dans l'eau; les deux termes sont donc équivalents. La réalisation de cette condition se traduit par le fait que la droite représentant les mélanges de ce sel et d'eau (dite *droite de congruence*) coupe la branche d'isotherme figurant les solutions saturées de ce sel (16);

3° *Désignation des sels doubles.* — Pour faciliter la lecture, LES SELS DOUBLES SERONT DÉSIGNÉS PAR LA SUITE DES COEFFICIENTS RELATIFS AU CHLORURE DE CADMIUM, AU CHLORURE DE SODIUM ET A L'EAU. Ainsi Cl_2Cd , 2 ClNa sera 1.2.0.

Modification de la méthode des restes.

J'ai utilisé au cours de ce travail une modification de la méthode des restes consistant à introduire dans les ensembles destinés à fournir le reste, une petite quantité d'un corps suffisamment soluble pour passer entièrement en solution, ne formant pas de cristaux mixtes avec le corps de fond, et facile à doser avec précision. J'ai choisi le bromate de sodium. Déterminant la concentration de BrO_3^- dans la solution et dans le reste, on en déduit la quantité de solution renfermée dans celui-ci; connaissant la composition de l'un et de l'autre, on en tire la composition du solide saturant la solution. On remarquera que l'on obtient ainsi la composition du solide par une seule expérience, alors que la méthode classique (t. 16. p. 39) ne la donne que par intersection de deux droites solution-reste, intersection souvent mal déterminée en raison des imprécisions inhérent à cette méthode d'analyse indirecte. De plus, seule la méthode modifiée permet de conclure dans le cas où le solide à saturation est constitué par des cristaux mixtes, dont la composition varie lorsque varie celle de la solution; l'intersection des deux droites de la méthode classique n'a plus, dans ce cas, aucune signification physique.

Cette méthode que j'ai appliquée depuis 1939 et que je croyais nouvelle, est également mise en œuvre par Bassett (2), qui utilise Hg^{++} comme « indicateur ».

Systèmes binaires et sels doubles antérieurement connus.

1° $\text{Cl}_2\text{Cd}-\text{H}_2\text{O}$ (t. 13, p. 13 ou 495). Dans l'intervalle de température étudié ici la phase saturante stable est Cl_2Cd , 2 $\frac{1}{2}$ H_2O jusqu'à 33°8; au-dessus de cette température, la phase stable est Cl_2Cd , H_2O ;

2° $\text{ClNa}-\text{H}_2\text{O}$ (5) (7). ClNa cristallise anhydre dans tout l'intervalle de température envisagé;

3° Cl_2Cd , 2 $\text{ClNa}-\text{H}_2\text{O}$. La bibliographie n'indique jusqu'en 1934 (1) que ce seul chlorure double de cadmium et de sodium. Il est obtenu à l'état de trihydrate (1.2.3) par évaporation des solutions (4) (9) (12). Sudhaus (18), qui a déterminé sa solubilité entre 19°3 et 54°5, l'a trouvé recristallisable dans l'eau dans tout l'intervalle. Ce même sel double, anhydre, apparaît dans le diagramme de fusion des sels simples (4); sa fusion non congruente s'accompagne d'un dépôt de ClNa .

Nous avons préparé 1.2.3 en quantités importantes par évaporation jusqu'à cristallisation abondante d'une solution renfermant les sels simples en proportion voulue, refroidissement, essorage et séchage à l'air. Ce sel nous a servi à constituer les ensembles concurremment avec l'un ou l'autre des sels simples; on évite ou réduit ainsi la prise en masse résultant de la formation des sels doubles;

4° 4 Cl_2Cd , 3 ClNa , 14 $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ et Cl_2Cd , ClNa , 2 $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$. Ces deux sels doubles étaient inconnus antérieurement à (1). Le premier de ces systèmes est stable depuis au-dessous de 19°3 jusqu'à 40°3; le deuxième depuis les températures élevées jusqu'à 38°2. Les solubilités indiquées dans le tableau numérique résultent de l'intersection d'isothermes ou de polythermes avec les droites de congruence.

Isotherme de 19°3 (1).

Cette température a été choisie identique à celle de l'une des isothermes de Sudhaus (18). Mais les divergences observées nous ont obligés à reprendre le travail en entier. En effet, l'isotherme de Sudhaus est composée de trois branches relatives à Cl_2Cd , 2 $\frac{1}{2}$ H_2O , à 1.2.3 et à ClNa . Nous trouvons au contraire quatre branches séparées par trois solutions constantes; il intervient, en plus des solides indiqués par Sudhaus, un sel double nouveau, riche en chlorure de cadmium.

L'existence de trois solutions saturées de deux sels, et de trois seulement, résulte d'une part de l'application de la méthode des ensembles et de celle des restes (16)

les droites solution-ensemble ou solution-reste divergent à partir des points représentatifs de ces solutions ou de leurs environs (fig. 1). L'existence de ces solutions résulte d'autre part de l'observation microscopique qui montre l'identité d'aspect des solides le long de chaque branche.

Les deux branches extrêmes appartiennent nécessairement aux sels simples : Cl_2Cd , $2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (af) et ClNa (Ke). La branche *idk* appartient à 1.2.3 comme le montrent un ensemble et un reste (2); sa solubilité est congruente. La composition du sel double a été vérifiée par analyse de cristaux séchés à l'air; on a obtenu :

H_2O par étuvage à $160^\circ\text{--}170^\circ$ 15,14, 15,16, 15,17; calc.: 15,26.

Cl_2Cd dans résidu anhydre 61,23, 61,12, 61,19 61,06.

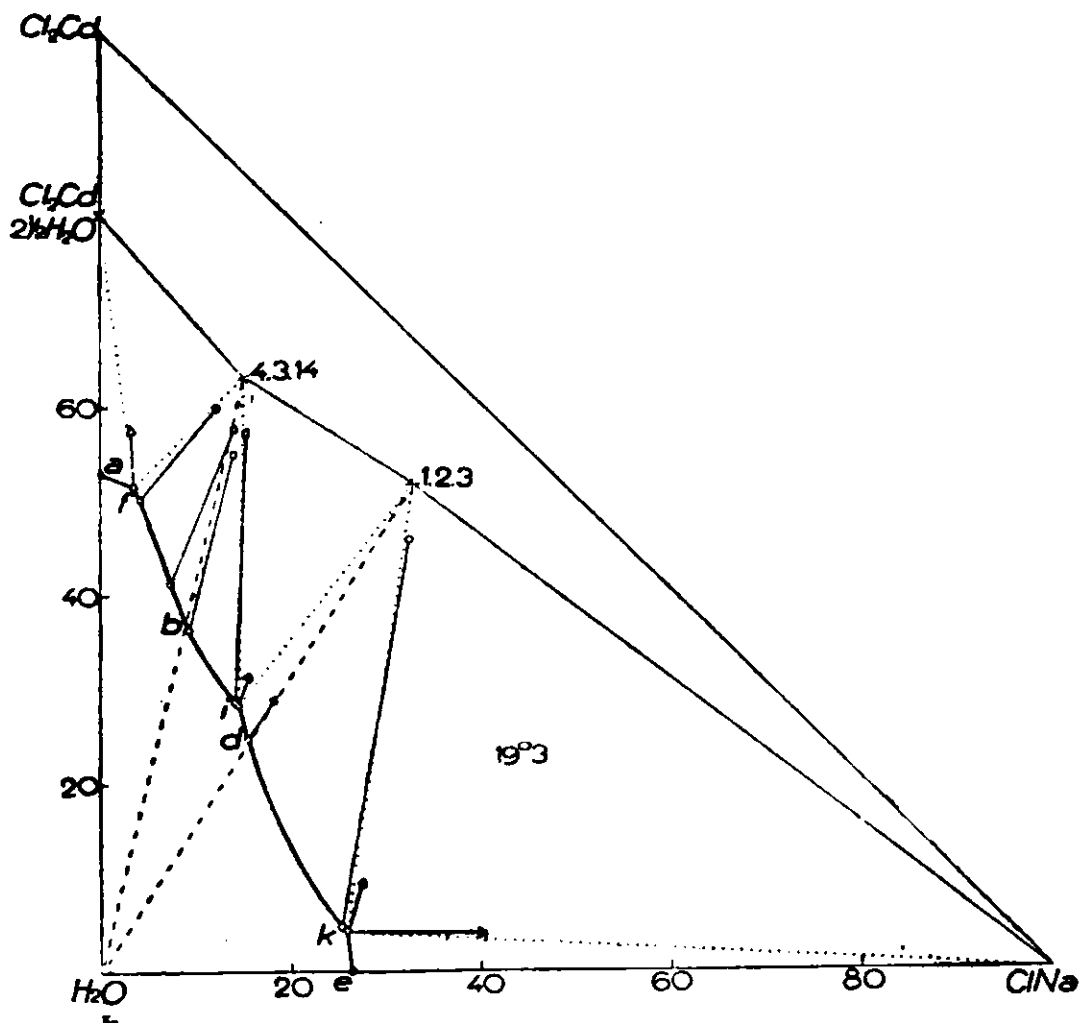


FIG. 1.

Le sel double nouveau répond à la formule $4\text{Cl}_2\text{Cd}$, 3ClNa , $14\text{H}_2\text{O}$. Sa solubilité est congruente (fig. 1 /bi). Sa composition a été déterminée à 24° et à 28° par la méthode des restes appliquée à des ensembles voisins de la congruence, et contenant du bromate (3). La moyenne des résultats donne pour le solide : Cl_2Cd 0/0 63,18 (calc. 63,17); ClNa 0/0 15,08 (calc. 15,11); H_2O 0/0 21,74 (calc. 21,72).

Nous avions indiqué antérieurement (1) pour ce même sel double la composition 5.4.17. L'analyse directe de cristaux débarrassés individuellement de leur eau-mère par essuyage n'est pas possible en raison de leur extrême petitesse. Nous nous étions donc basés sur des résultats non toujours très concordants fournis par la méthode des restes sous sa forme primitive; ils paraissaient s'accorder avec le rapport $\text{Cl}_2\text{Cd}/\text{ClNa} = 5/4$ (4). La teneur en eau résultait d'expériences de déshy-

(1) En collaboration avec M^{re} M. G. Adolff (1).

(2) Essoré sur plaque poreuse.

(3) Les solutions obtenues étaient voisines des solutions constantes 4.3.14-1.2.3.

(4) Les ensembles mis en œuvre avaient été constitués avec les deux sels simples et de l'eau; il y a subsisté apparemment des cristaux de ClNa ou de 1.2.3 enrobés par 4.3.14 au point de n'être pas dissous même par une agitation énergique prolongée durant plusieurs jours. Au contraire, le mélange voisin de f (fig. 1) que l'on avait fait passer entièrement en solution par élévation de température avant l'agitation à température constante, a donné un reste s'accordant parfaitement avec 4.3.14.

dratation à température constante dans un courant d'air saturé d'eau à 15,0° pour $p_{H_2O} = 12,7$ mm Hg l'équilibre a été atteint à 20° pour 21,1; 21,3; 21,6; 21,7 0/0 H_2O dans le sel double; à 26° pour 20,3 0/0; à 29° il y a effleurissement (5). Calculé pour 4.3.14: 21,72 0/0; pour 5.4.17: 21,02 0/0; pour 5.4.18: 21,99 0/0.

La figure 1 montre que la solubilité de chacun des sels simples est augmentée par addition de l'autre. Le mélange des solutions saturées de ces sels n'est accompagné d'aucune précipitation, mais le fait que la solubilité des sels doubles soit congruente en permet la préparation facile par évaporation isothermique ou par refroidissement de solutions saturées aux températures plus élevées.

L'isotherme de Bassett, à 25° (2) comprend, comme la nôtre, quatre branches relatives aux mêmes sels solides. Les solutions constantes se placent sensiblement sur nos polythermes (v. fig. 4).

Pour l'identification des solides, Bassett et ses collaborateurs utilisent d'une part la méthode des restes (la précision obtenue par eux est plutôt inférieure à la nôtre); d'autre part ils ont analysé des échantillons de sels doubles débarrassés de leur eau-mère par lavage à l'alcool ou à l'acétone.

Cette méthode, qui s'est montrée excellente dans le cas présent, est d'application moins générale que la méthode des restes modifiée. Elle n'est en effet utilisable qu'aux environs de la température ordinaire; de plus on doit craindre que des sels imbibés d'une solution contenant les sels simples dans un rapport nettement différent du leur, ne soient souillés par les produits de la précipitation provoquée par l'action des solvants organiques (6). Enfin l'évaporation de ceux-ci s'accompagne fréquemment d'une déshydratation plus ou moins importante des cristaux que l'on cherche à obtenir purs. Il paraît donc avantageux de recouper de pareils résultats par ceux que fournit la méthode des restes modifiée qui, on l'a vu, sont excellents lorsqu'on dispose de méthodes de dosage suffisamment précises.

Isotherme de 100°.

L'isotherme de 100° (fig. 2) est, elle aussi, composée de quatre branches, reliées par trois solutions constantes ternaires f , i , k . Ces solutions ont été déterminées par la méthode des additions (6), par introduction de petites quantités de l'un ou l'autre des sels simples dans des solutions saturées de chlorure de cadmium, ou de 1.2.3, jusqu'à ce qu'une nouvelle addition ne provoque plus de modification de la composition de la solution. On montre ainsi que la branche af est relative à Cl_2Cd , H_2O ; ik à Cl_2Cd , 2 $ClNa$ (hydraté ou anhydre); des ensembles sur la branche ke indiquent la saturation en $ClNa$.

La branche fh appartient à un sel double nouveau. Le reste et l'ensemble de la figure 2 montrent qu'il a incontestablement la composition Cl_2Cd , $ClNa$, $x H_2O$. La détermination du degré d'hydratation résulte de l'intersection des droites solution-reste avec la droite de congruence de ces sels doubles. Le même composé s'étant retrouvé à des températures inférieures, d'autres restes y ont été faits. Les intersections avec la droite de congruence ont donné les résultats suivants:

t°	100°	60°	45°
Mol. H_2O	1/2	1	1 1/2

Ces résultats rendent probable la formule Cl_2Cd , $ClNa$, H_2O (1.1.1.) (7). L'indétermination, liée à l'application de la méthode des restes sous son ancienne forme, a été levée en utilisant des solutions contenant du bromate. On a obtenu pour le solide les compositions suivantes:

t°	43°	56°	69°
Mol Cl_2Cd	1,00	1,00	1,00
Mol $ClNa$	0,97	0,98	0,99
Mol H_2O	1,99	2,06	2,18

Il devient ainsi certain que l'on a affaire au dihydrate (1.1.2.) et non au monohydrate comme nous l'avions pensé antérieurement (1), en nous appuyant sur la méthode des restes classique. On appréciera l'augmentation considérable de précision qu'apporte la détermination du rapport solide/solution dans le reste.

Cl_2Cd , $ClNa$, 2 H_2O est nouveau. On ne semble connaître aucun autre halogénure de cadmium et d'un élément alcalin représenté par le schéma 1.1.2, mais, par

(5) Ce sel double ne peut être obtenu sec à l'air. En étudiant la variation de poids du sel humide étalé en couche très mince à l'air, on n'a constaté aucun arrêt: il y a effleurissement des parcelles extérieures alors que les parties sous-jacentes restent humides.

(6) On pourrait craindre de même la précipitation d'un hydrate différent.

(7) La valeur obtenue à 100° était, selon toute vraisemblance, trop faible, car il est difficile d'éviter une légère évaporation lorsqu'on sépare des restes de solutions possédant une forte tension de vapeur.

des mélanges de 1.2.3 en excès, de bromate de sodium et d'eau. Les valeurs ainsi obtenues pour l'hydratation du solide ont été :

	t°	94°,6	98°,9	98°,8*	Calculé pour 1.2.3
(A)	0/0 H ₂ O	18,1	13,4	18,3	15,25
	Mol H ₂ O	2,5,	2,6,	2,5,	3,00

* Après chauffage à 107° durant 5 heures.

La formation de cristaux mixtes a été mise en évidence par un reste (*u*, fig. 2) à 98°,8, séparé d'une solution contenant du bromate, et nettement en dehors de la droite de congruence de 1.2.3. Le solide calculé peut s'exprimer par 1,26 Cl₂Cd; 2,00 ClNa; 3,12 H₂O, contenant donc un excès de chlorure de cadmium par rapport à la composition du sel double.

L'isotherme (fig. 2) montre que la solubilité du chlorure de sodium est légèrement augmentée par addition de chlorure de cadmium. Celle du chlorure de cadmium ne varie pas lorsqu'on y ajoute de petites quantités de chlorure de sodium; mais des quantités plus élevées l'augmentent. Enfin le mélange des solutions saturées des sels simples ne donne lieu à aucune précipitation.

Remarque I. — La teneur en eau de Cl₂Cd, 2 ClNa indiquée par le tableau A ci-dessus doit être rapprochée des résultats obtenus par la déshydratation de 1.2.3. Partant d'un sel double renfermant 2,98 H₂O, placé dans un courant d'air saturé d'eau à 18° (pH₂O = 15,4 mm Hg) jusqu'à constance de poids, on a constaté les pertes suivantes, en mol H₂O :

t°	30°	40°	45°	49°	51°	60°
Mol H ₂ O restant	2,8,	2,7,	2,7,	< 1,0	0,5,	0,2,

Du sel rendu anhydre au dessiccateur, placé dans les mêmes conditions à 58°,5, a repris 0,2, H₂O (durée de l'expérience : 16 jours).

Des phénomènes de ce genre sont peut-être plus fréquents qu'on ne le pense à l'ordinaire; un cas analogue a été signalé pour l'acétate triple d'uranyle, magnésium et sodium (17).

M. Mering a bien voulu faire quelques clichés de poudre de ces produits. Qu'il veuille trouver ici encore mes remerciements. Ils ont montré l'existence de deux formes de l'anhydre, l'une α résultant de la déshydratation au dessiccateur à la température ordinaire ou à des températures peu élevées, l'autre β obtenue à l'étuve, à 120°-180°. La première (α) donne un spectre X présentant des analogies marquées (mais non une identité) avec celui du trihydrate, alors que le spectre de la forme β en est nettement différent. Par ailleurs les spectres ont montré la coexistence du trihydrate (ou de 1.2.2,7 H₂O) et de la forme α ; la réhydratation de celle-ci se fait sans retard sensible. Au contraire la coexistence de la forme β avec le trihydrate n'est probablement pas possible : le spectre d'un mélange n'a pas présenté la raie forte distinctive de 1.2.0 β (distance réticulaire = 5,8, Å); par ailleurs la réhydratation de produits étuvés ne se fait que lorsqu'on s'écarte notablement des conditions d'équilibre entre 1.2.3 et 1.2.0. α . Nos expériences ne permettent donc pas de situer un point de transition entre les formes α et β .

Remarque II. — L'hydratation des cristaux mixtes, telle que la fait apparaître le reste *u* (fig. 2), est nettement supérieure à celle qui résulte du tableau A, p. 8; la différence peut être due à l'eau apportée par le chlorure de cadmium entrant dans la composition des mixtes. Mais la détermination de ce degré d'hydratation exigerait la connaissance précise de la composition de ces cristaux tout au long de la branche d'isotherme de 1.2.3, et serait certainement délicate à acquérir.

Par ailleurs on a pu mettre en évidence la variation de l'hydratation de ces mixtes avec la température. En effet, un reste séparé à 64° d'une solution métastable située dans le domaine de 1.1.2 (composition de la solution : 47,6 0/0 Cl₂Cd, 13,0 0/0 ClNa) a donné pour composition moléculaire du solide : 1,18 Cl₂Cd; 2,00 ClNa; 3,64 H₂O. La comparaison avec le résultat obtenu à 98°,8 (p. 8; *u*, fig. 2) montre une variation importante de la teneur en eau. De plus, quoique séparé d'une solution plus riche en chlorure de cadmium que celle correspondant au reste *u*, le solide de 64° présente une teneur moindre en chlorure de cadmium. On pourrait donc être tenté de conclure à une décroissance rapide de la teneur en cadmium des mixtes lorsque la température s'abaisse. Mais étant donné la difficulté d'obtenir des solutions solides dont la composition corresponde à l'équilibre, il serait certainement prématuré de conclure sur la foi de deux résultats seulement.

Isotherme de 60° (11). — Intervalle 100°-60°.

L'isotherme de 60° a été étudiée complètement. Elle est encore composée de quatre branches, relatives aux mêmes phases solides qu'à 100° : Cl_2Cd , H_2O ; 1.1.2.; 1.2.3.; ClNa . Nous ne la reproduirons donc pas ici. A 60° encore, la solubilité des deux sels doubles est congruente.

L'identité des solides rencontrés à 100° et à 60° montre qu'il ne se produit pas de changement de phase dans l'intervalle 100°-60°.

Intervalle 60°-19°,3 (11).

Cet intervalle est caractérisé par la disparition, en présence de solutions, de Cl_2Cd , H_2O et de 1.1.2. qui, on l'a vu, ne se rencontrent plus à 19°,3, et leur remplacement par Cl_2Cd , 2 1/2 H_2O et 4.3.14.

1° *Transition* Cl_2Cd , $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cl}_2\text{Cd}$, 2 1/2 H_2O . — La température de transition en système binaire est de 33°,8 (13 p. 14 ou 495). La détermination de ce point par analyse thermique est délicate, en raison de la lenteur avec laquelle s'établit l'équilibre.

Par addition de chlorure de sodium, le point précédent se trouve abaissé. Les analyses thermiques ont donné 29°,5 au refroidissement, 30°,1 au réchauffement; une diminution de la vitesse de refroidissement ou de réchauffement n'a pas permis de réduire cet écart.

Les polythermes [H_2O 0/0 = $f(t^\circ)$ et Cl_2Cd 0/0 = $f(t^\circ)$] présentent des brisures nettes qui se placent à 29°,8. Nous adopterons cette valeur comme température de transition dans le système ternaire étudié.

2° *Transition* 4.3.14-1.1.2. — 4.3.14. contient plus d'eau que le mélange en proportions correspondantes de ses voisins rencontrés à 19°,3 : Cl_2Cd , 2 1/2 H_2O et 1.2.3. La règle d'hydratation (t. 13, p. 11 ou 492) fait donc attendre sa disparition par élévation de température. 1.1.2., au contraire, est moins riche en eau que le mélange de ses voisins. On doit donc s'attendre à le voir disparaître par abaissement de température. On pouvait ainsi se demander s'il existerait des solutions saturées à la fois de 4.3.14 et de 1.1.2., ou si, au contraire, il y aurait coexistence du chlorure de cadmium avec 1.2.3 en présence de solutions.

L'analyse thermique a permis d'apporter une première réponse à cette question. En étudiant le réchauffement de mélanges contenant 4.3.14, ou le refroidissement de ceux contenant 1.1.2., on devait observer un arrêt dans la première hypothèse, deux dans la seconde, sans compter ceux provenant de la transition entre les deux hydrates du chlorure de cadmium.

Des mélanges de 4.3.14. et d'eau, contenant du sel en excès, ont été chauffés au-dessus de 70°, puis soumis au refroidissement lent jusqu'à la température ordinaire. Les courbes température-temps n'ont présenté d'arrêts que vers 39°-39°,5. Par addition de chlorure de sodium, ceux-ci ont été abaissés à 35°,2. Au contraire, par addition de chlorure de cadmium, il y a eu élévation de ces températures jusqu'à des valeurs comprises entre 43°,5 et 43°,8 (refroidissement) ou 45°,3 (réchauffement). L'obtention de bons paliers de température s'est avérée très délicate, sans doute en raison de la faible vitesse des transformations en question.

On n'a donc observé, pour chaque mélange étudié, qu'une seule température (ou un seul petit intervalle) de transition. La coexistence de 4.3.14. et de 1.1.2. en présence de solutions en devenait probable.

Par ailleurs, l'élévation de la température de transition par addition de chlorure de cadmium aux mélanges 4.3.14.- H_2O est conforme aux exigences théoriques. En effet, pour l'équilibre :

Solide A $\rightleftharpoons$ Solide B + solution, la température de transition passera par un maximum lorsque la composition de la solution sera celle qui résulte de la réaction ci-dessus, sans addition ou dépôt de composés autres que A et B; le point représentatif de la solution se trouve alors sur le prolongement de la droite joignant les points B et A; le système est binaire, B et la solution pouvant en être considérés comme constituants indépendants. L'addition d'un corps soluble autre que l'une des trois phases intervenant dans l'équilibre abaissera la température de transition. Si A ou B sont des sels doubles, cet abaissement aura lieu également par addition des sels simples ou d'eau, sauf au cas où l'addition aurait une composition telle qu'elle se trouve représentée par un point de la droite A-B-solution, ou de son prolongement.

A supposer que 4.3.14. et 1.1.2. interviennent tous deux dans la transition étudiée, les équilibres seraient schématisés par la figure 3. On y a supposé porté en ordonnées

les concentrations en chlorure de cadmium, en abscisses celles en chlorure de sodium. La droite de congruence de 4.3.14 (en traits interrompus) figure les mélanges de ce sel et d'eau. Les solutions saturées à la fois de 4.3.14. et de 1.1.2. sont représentées par la courbe S_m S_1 S_2 .

D'après ce qui vient d'être dit, la température varie le long de cette courbe elle sera maximum (t_m) pour les ensembles tels que E_m situés sur la droite 1.1.2; 4.3.14. et son prolongement vers les solutions (12), au lieu que des ensembles tels que E, formés par des mélanges de 4.3.14 et d'eau, donneront lieu à un intervalle de transition à des températures inférieures à t_m . Enfin des additions de chlorure de sodium à E conduiront à des températures plus basses encore.

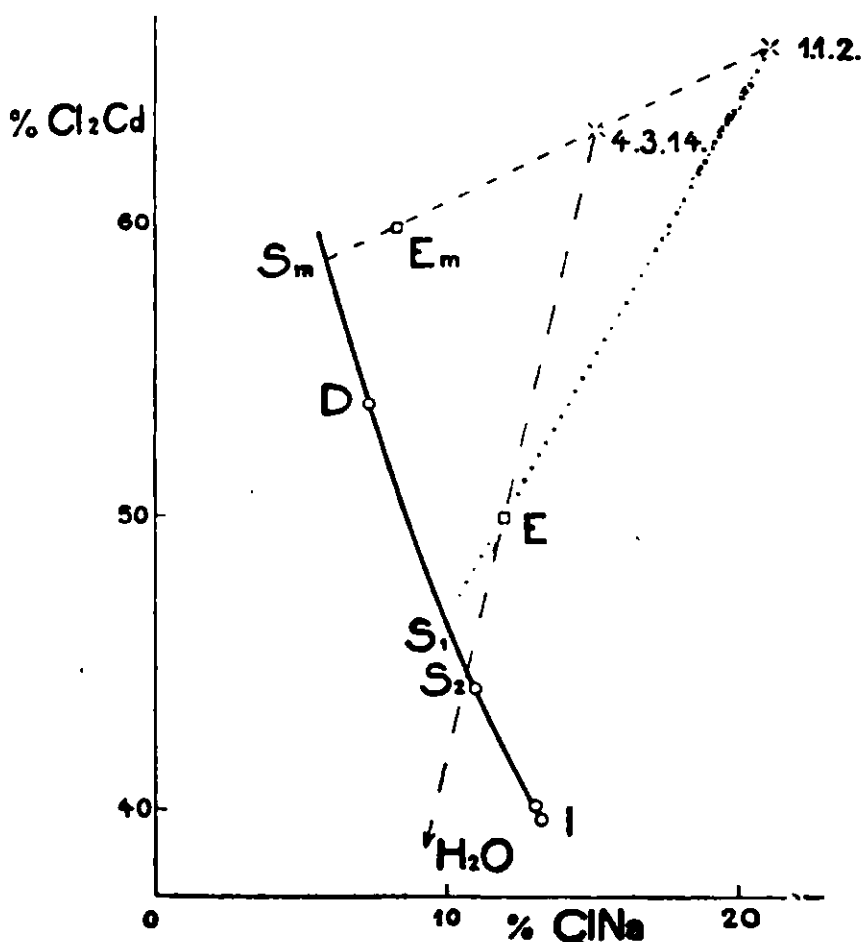
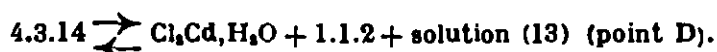


Fig. 3.

Au contraire, partant de mélanges de 4.3.14 et d'eau (E), des additions de chlorure de cadmium élèveront les températures de transition, au lieu que des additions de chlorure de sodium les abaisseront. Ces déductions se trouvent en accord avec les faits expérimentaux; la coexistence de 4.3.14 et de 1.1.2. en présence de solutions rend donc compte des phénomènes observés.

L'étude des solutions constantes dans l'intervalle considéré a confirmé ces vues. Elle a montré que le point S_m tombe dans le domaine de stabilité de Cl_2Cd , H_2O ; la courbe représentative des équilibres entre 4.3.14., 1.1.2. et des solutions est limitée vers les hautes températures par le point D (fig. 3), représentant l'équilibre :

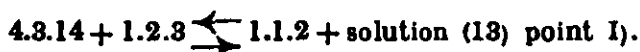


(12) On n'a en général de bons résultats par analyse thermique qu'en opérant avec des mélanges contenant suffisamment de solution pour constituer une pâte épaisse; la solution facilite les échanges thermiques, et probablement la recristallisation des solides.

(13) Ces relations n'ont pas de signification quantitative.

■ Les polythermes $[Cl, Cd \ 0/0 = f(t^\circ); H_2O \ 0/0 = f(t^\circ); Cl, Cd/(Cl, Cd + ClNa) \ 0/0 = f(t^\circ)]$, construites à l'aide des valeurs du tableau numérique, se coupent pour des températures voisines de $44^\circ,0$. Nous adopterons cette température de préférence à celle fournie par l'analyse thermique, en raison des écarts existant entre les valeurs obtenues par cette méthode au refroidissement et au réchauffement.

Vers les basses températures, la courbe D S, S, est bornée par le domaine de 1.2.3. On a l'équilibre :



L'étude des polythermes nous a fait adopter $37^\circ,7$ pour la température de ce point

Solutions constantes ternaires dans l'intervalle $100^\circ-19^\circ,3$.

Les solutions constantes ternaires sont représentées par la figure 4. On y a porté en abscisses le rapport, en molécules, du chlorure de sodium à la somme des sels contenus dans les solutions étudiées. Cette représentation fait abstraction de l'eau. Elle résulte d'une projection centrale à température constante, et orthogonale en fonction de la température, de la surface de cristallisation.

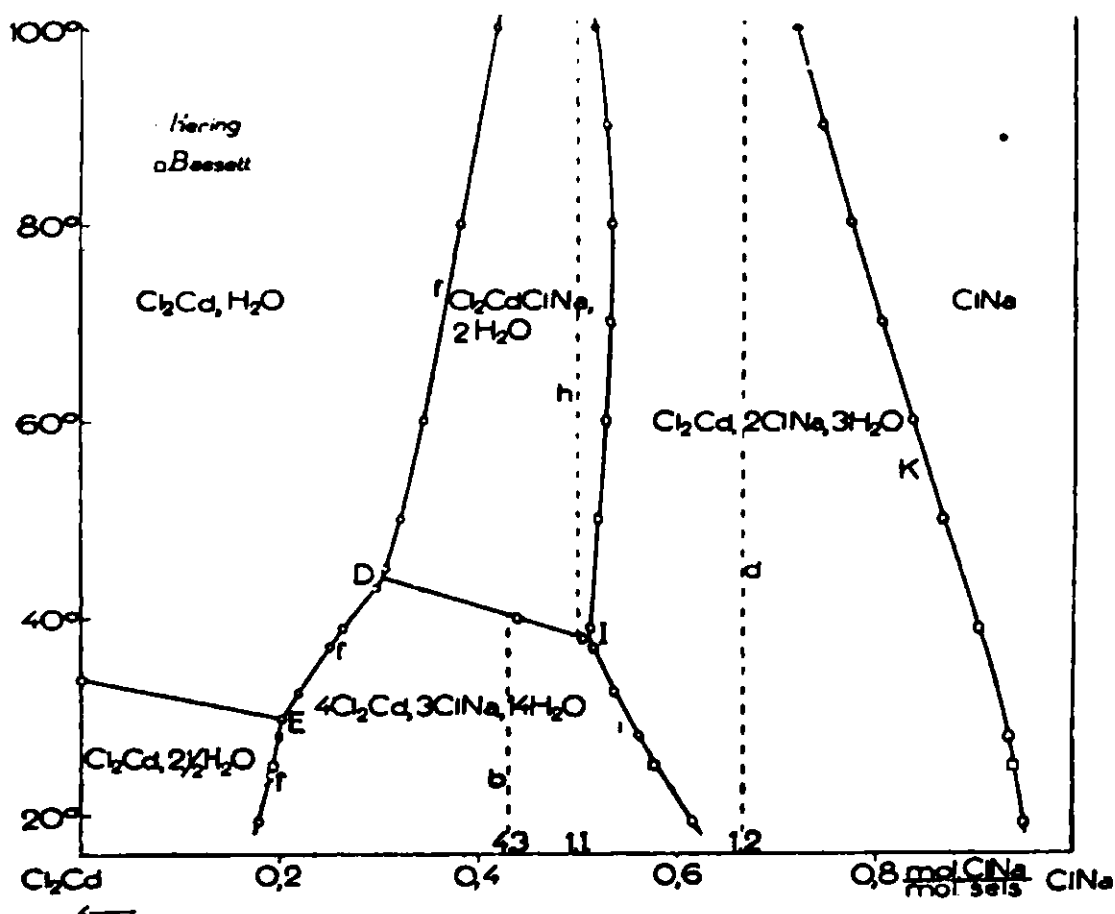


Fig. 4.

Les domaines d'existence des différentes phases solides sont limitées par des courbes représentant les solutions constantes. Celles-ci sont saturées par rapport aux deux sels inscrits dans les domaines voisins. Les points de rencontre de ces courbes figurent des solutions saturées de trois sels, invariantes sous pression fixe.

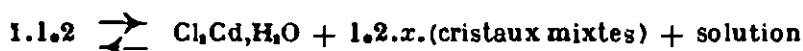
En particulier la courbe DI représente les solutions constantes 4.3.14-1.1.2. limitées d'une part à $44^\circ,0$ par la solution invariante D saturée de Cl, Cd, H_2O , de 4.3.14 et de 1.1.2; d'autre part, à $37^\circ,7$, par la solution invariante I saturée de 4.3.14, de 1.1.2 et de 1.2.3 (14).

(14) En extrapolant cette courbe jusqu'au point S_m donné par la figure 3 on obtient pour a température correspondante $t_m = 46^\circ 8$ environ.

Dans un diagramme de ce type, un sel double est recristallisable dans l'eau lorsque la droite représentant le rapport des sels simples dans le composé se trouve dans le domaine du sel double. On voit donc que la solubilité de 1.2.3 est congruente dans tout l'intervalle étudié; celle de 1.1.2 l'est des températures élevées jusqu'à 38°,2; celle de 4.3.14 l'est au-dessous de 40°,3.

La règle d'hydratation (t. 13, p. 11 ou 492) appliquée à l'apparition ou à la disparition des sels doubles se trouve en parfait accord avec les faits, puisque 4.3.14 disparaît par élévation de température entre Cl_2Cd , H_2O et 1.1.2, moins hydratés que lui. Au contraire, 1.1.2 cesse d'exister en présence de solutions, par abaissement de température, entre 4.3.14 et 1.2.3, plus hydratés que lui.

Appliquée à l'élargissement ou au rétrécissement des domaines, la règle d'hydratation se trouve encore en accord avec les faits, puisque par abaissement de température le domaine de 4.3.14, sel plus hydraté que ses voisins, s'élargit, rétrécissant celui de 1.2.3. Par élévation de température, le domaine de 1.2.3, moins hydraté que ClNa et 1.1.2, va se rétrécissant. On remarquera que 1.1.2 est hydraté à l'égal de Cl_2Cd , H_2O + 1.2.3. Son domaine tend à disparaître par élévation de température. On se souviendra que 1.2.3 perd de l'eau aux températures élevées. Le rétrécissement du domaine de 1.1.2 est donc conforme aux exigences de la règle d'hydratation. Ce peut n'être qu'un hasard, étant donné la faible variation d'hydratation des solides au cours de la réaction :



où x désigne l'hydratation du sel double dans les conditions de l'équilibre.

Le diagramme de fusion des sels anhydres (4) ne montre l'existence, en dehors des sels simples, que du seul composé Cl_2Cd , 2 ClNa (1.2.0); sa fusion se fait à 425° avec dépôt de ClNa . On en rapprochera (fig. 4) la tendance qu'a la solubilité de 1.2.3 à devenir non congruente par élévation de température, avec dépôt de ClNa .

Note sur les sels doubles existant en solution.

Deux études ont été faites pour rechercher les combinaisons existant dans les solutions mixtes de chlorure de cadmium et de chlorure de sodium. Par cryoscopie, Cornec et Urbain (8) concluent à la prédominance de Cl_2Cd , ClNa (maximum d'écart pour 53-55 mol ClNa 0/0). L'ébullioscopie (Bourion et Rouyer) (16) donne un maximum d'écart pour 62 mol ClNa 0/0. Ces auteurs en déduisent l'existence, en solution, soit de 2 Cl_2Cd , 3 ClNa , soit, pour tenir compte des résultats cryoscopiques, d'un mélange de Cl_2Cd , ClNa et de Cl_2Cd , 2 ClNa . On pourrait voir dans les résultats exposés ici un argument en faveur de la deuxième hypothèse. Mais le désaccord qui existe dans certains cas (t. 13, p. 62 ou 543) entre les résultats obtenus pour les solutions et les solides cristallisant à partir de ces solutions, doit rendre circonspect quant à la valeur d'un pareil argument.

Un mémoire à venir traitera des équilibres aux basses températures, dans ce même système, et donnera des représentations d'ensemble des équilibres.

Valeurs numériques.

Pour la notation des solides, v. p. 3.

I. — *Systèmes binaires.* — Solubilités en g de sel anhydre pour 100 g de solution.

b) 4.3.14. — H_2O .

h) 1.1.2. — H_2O .

40°,3	39°,0	19°,3		100°,0	60°,0	38°,3	
55,5	55,1	46,0	g 4 Cl_2Cd , 3 ClNa 0/0	64,3	56,7	53,2	g Cl_2Cd , ClNa 0/0.

d) 1.2.2. — H_2O .

100°,0	90°,0	80°,0	70°,0	60°,0	50°,0	40°,0	24°,0	19°,3	
55,9	53,7	51,7	49,8	47,9	46,1	44,2	41,2	40,1	g Cl_2Cd , 2 ClNa 0/0.

N.-B. — Les valeurs indiquées pour les systèmes b) et h) résultent d'interpolations sur les isothermes ou les polythermes.

II. — *Système ternaire. — Solutions constantes :*

t°	densité	g. Cl ₂ Cd		g. ClNa		Phases solides
		0/0	0/0	g. Cl ₂ Cd + g. ClNa	0/0	
f 100°0	—	54,7	12,6	81,3		Cl ₂ Cd, H ₂ O + 1.1.2.
80°0	—	53,8	10,6	83,5		
60°0	1,866	53,4	9,0	85,7		
50°0	1,864	53,6	8,1	86,9		
45°0	1,863	53,7	7,6	87,7		
D 44°0	—	53,8	7,4	87,9		Cl ₂ Cd, H ₂ O + 4.3.14 + 1.1.2.
f 43°0	1,862	53,8	7,3	88,1		
39°0	1,860	54,2	6,2	89,8		Cl ₂ Cd, H ₂ O + 4.3.14.
37°0	—	54,3	5,8	90,4		
32°5	1,843	54,5	5,1	91,5		
E 29°8	—	54,7	4,4	92,6		Cl ₂ Cd, H ₂ O + Cl ₂ Cd, 2 1/2 H ₂ O + 4.3.14.
f 28°0	—	54,1	4,3	92,7		
24°0	1,803	52,9	4,0	93,0		Cl ₂ Cd, 2 1/2 H ₂ O + 4.3.14.
19°3	1,770	51,6	3,6	93,6		
g 40°0	—	44,1	11,0	80,0		4.3.14 + 1.1.2.
38°0	1,647	40,1	13,2	75,3		
i 100°0	—	47,6	16,4	74,4		1.1.2 + 1.2.3.
90°0	—	45,3	16,2	73,6		
80°0	—	43,5	15,9	73,2		
70°0	—	42,2	15,3	73,3		
60°0	1,662	41,1	14,7	73,6		
50°0	—	40,4	14,0	74,3		4.3.14 + 1.1.2 + 1.2.3.
39°0	1,639	39,7	13,3	74,9		
i 37°7	—	39,6	13,2	74,9		4.3.14 + 1.2.3.
37°0	1,625	39,1	13,3	74,6		
32°5	1,584	36,4	13,5	73,0		
28°0	—	33,6	13,8	70,9		
19°3	1,464	28,4	14,5	66,2		
k 100°0	—	28,9	24,0	54,7		1.2.3 + ClNa.
90°0	—	23,5	24,2	51,4		
80°0	—	22,1	24,4	47,6		
70°0	—	18,6	24,5	43,1		
60°0	1,338	15,1	24,8	37,8		
50°0	—	11,8	25,2	31,9		
39°0	1,278	8,4	25,6	24,8		
28°0	—	5,7	25,8	18,3		
19°3	1,243	4,2	25,8	14,1		

III. — *Solutions ternaires saturées d'un seul solide (valeurs choisies) :*

t°.....	100°0								
g. Cl ₂ Cd 0/0.....	57,8	56,0	54,9	53,6	48,6	39,1	27,0	18,0	
g. ClNa 0/0.....	2,6	5,9	11,2	13,0	15,6	19,7	24,3	25,3	
Phase solide.....	Cl ₂ Cd, H ₂ O			1.1.2		1.2.3	ClNa		
t°.....	60°0					39°0			
Densité.....	1,803	1,764	1,686	1,588	1,792	1,729	1,678	1,600	
g. Cl ₂ Cd 0/0.....	49,9	47,4	42,6	36,5	50,4	46,5	42,6	37,5	
g. ClNa 0/0.....	10,6	11,6	14,0	16,3	7,8	9,6	11,7	13,8	
Phase solide.....	1.1.2			1.2.3	4.3.14			1.2.3	
t°.....	19°3								
Densité.....	1,745	1,600	1,537						
g. Cl ₂ Cd 0/0.....	50,2	41,0	36,3						
g. ClNa 0/0.....	4,1	7,3	9,3						
Phase solide.....	4.3.14								

- (1) M. G. ADOLFF et H. HERING, *C. R.*, 1934, 198, 1770; *Bull. Soc. Chim. France*, 1934, 1, 486. — (2) H. BASSETT, J. H. HENSHALL et G. A. SERGEANT, *J. Chem. Soc.*, 1939, p. 653-660. — (3) F. BOURION et E. ROUYER, *C. R.*, 1923, 176, 1710. — (4) H. BRAND, *Thèse Berlin*, 1911. — *N. Jb. Min. Beilagebd.*, 1911, 38, 627-634. — (5) A. CHRÉTIEN, *Ann. Chim.*, 1929, 12, 21. — (6) E. CORNEC et H. KROMEACH, *Ann. Chim.*, 1929, 12, 213. — (7) E. CORNEC et H. KROMEACH, *Ann. Chim.*, 1932, 18, 5-31. — (8) E. CORNEC et G. UREAIN, *C. B.*, 1914, 158, 1118; *Bull. Soc. Chim. France*, 1919, 85, 218. — (9) H. CROFT, *Phil. Mag.*, 1842, 21, 355. — (10) A. FISCHER, *Elektroanalytische Schnellmethoden* Stuttgart, 1908. — (11) FOERSTER, *Z. Elektrochemie*, 1917, 28, 147. — (12) V. HAUSER, *Ber. Wien. Akad.*, 1855, 15, 35; 1855, 18, 409; *J. prakt. Chem.*, 1855, 84, 486. — (13) H. HERING, *Thèse Paris*, 1936; *Ann. Chim.*, 1936, 5, 483-586. — (14) H. HERING et A. LERAY, *Bull. Soc. Chim. France*, 1939, 5, 1036. — (15) C. KAHANE, *Bull. Soc. Chim. France*, 1930, 47, 382-404. — (16) P. PASCAL, *Traité de chimie minérale t. I*, Paris, 1931, p. 22-25 et 38-43. — (17) SCHORL N., *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, 59, 305-313. — (18) K. SUDHAUS, *N. Jb. Min. Beilagebd.*, 1914, 87, 1.

N° 73. — Relations entre l'oxydabilité et la structure en milieu acide; par G. PETIT (7.3.44).

Ce travail a pour but de mettre en évidence les liens unissant l'oxydabilité à la structure en milieu acide. (L'oxydabilité pouvant être définie, dans les conditions expérimentales choisies, comme la vitesse initiale d'oxydation.)

Il n'a pas cherché à caractériser des produits dont la nature est bien connue d'après les données de la chimie habituelle, mais il a tout particulièrement cherché à relier la vitesse de fixation de l'oxygène aux facteurs responsables déterminant celle-ci en grandeur et en position, c'est-à-dire la structure de la molécule.

Remarquons que la détermination de la valeur absolue d'une vitesse n'a aucune valeur en elle-même puisqu'elle varie trop avec d'innombrables facteurs secondaires et que pour nous le fait intéressant sont les indications relatives aux oxydabilités en fonction des variations de structure.

Les corps étudiés ont été choisis parmi ceux qui, *a priori*, devaient présenter la plus grande résistance à l'oxydation, c'est-à-dire des corps où le carbone du groupement fonctionnel est uni soit à des oxhydriles, soit à des groupements organiques choisis parmi les plus résistants, c'est-à-dire en série grasse, les groupements linéaires et saturés, et les groupements phénylés en série aromatique. Ces corps peuvent être aussi considérés comme des dérivés de substitution de l'acide carbonique, les mono-substitués étant les acides, les di-substitués, les cétones, les tri-substitués, les alcools tertiaires.

Ce sont donc des corps chez lesquels l'oxydation portera sur les groupements substituants.

Principe.

Le corps est oxydé à la température ordinaire, par un mélange phospho-chromique. Le chrome hexavalent en excès étant dosé par la méthode classique de Nicloux, grâce à un excès de sulfate ferreux, dont l'excès lui-même est dosé par du permanganate titré. La différence entre les volumes de permanganate versés au début de l'opération et à un instant donné donnant le nombre d'atomes d'oxygène absorbé par le corps.

Les résultats sont exprimés par des courbes obtenues en portant en abscisses le temps, et en ordonnées le nombre d'atomes d'oxygène.

Préparation du mélange oxydant.

Nous aurions pu, *a priori*, semble-t-il, choisir le mélange sulfo-chromique, mais pour obtenir ainsi un mélange n'attaquant pas le solvant organique que nous avions choisi, il nous fallait utiliser un acide sulfurique contenant de l'eau en quantité suffisante pour enlever les propriétés solvantes vis-à-vis de nombreux corps que nous avons étudiés.

Par contre, l'emploi d'acide phosphorique nous a donné un mélange qui bien que fortement acide et oxydant, ne l'était pas suffisamment pour attaquer l'anhydride acétique que nous avons utilisé comme solvant de nos produits étudiés; d'autre part, il jouissait de propriétés solvantes étendues. L'acide phosphorique était additionné de son volume d'anhydride acétique dont la résistance à l'oxydation et le pouvoir dissolvant vis-à-vis de nombreux corps sont bien connus. La technique expérimentale de préparation était la suivante :

- a) Préparation de l'acide phosphorique.
- b) Préparation du mélange proprement dit.

a) Préparation de l'acide phosphorique.

La vitesse d'oxydation varie considérablement avec de faibles variations de la teneur en eau de l'acide phosphorique employé. Le mélange phosphochromique obtenu avec de l'acide orthophosphorique (de densité 1,71) nous donne dans les conditions expérimentales où nous nous sommes placés, une attaque relativement lente, aussi avons-nous préparé des acides phosphoriques plus concentrés obtenus par concentration de cet acide grâce à une ébullition prolongée l'amenant à des densités utilisées par nous pratiquement et qui furent 1,80 et 1,90. L'acide phosphorique ainsi obtenu est refroidi, puis additionné lentement de son volume d'anhydride acétique. Le mélange doit être fait en ajoutant l'anhydride lentement et en agitant et en refroidissant; la réaction étant très exo-thermique. Le mélange refroidi à la température ordinaire, est additionné alors d'anhydride chromique pour lequel ce milieu présente un grand pouvoir dissolvant.

Nous avons utilisé des solutions concentrées d'anhydride chromique car étudiant

des vitesses d'oxydation, et recherchant la présence de paliers, il nous fallait un assez grand excès d'oxydant par rapport au nombre d'atomes d'oxygène affixés, pour pouvoir considérer que dans les conditions initiales la variation de concentration de l'oxydant était négligeable.

Pratiquement nous prenions une quantité d'anhydride chromique environ 10 fois plus forte que la quantité correspondant au nombre d'atomes d'oxygène fixé réellement. Pour cela, il nous fallait obtenir une solution d'anhydride chromique dans le mélange phospho-acétique d'un titre que nous avons fixé au double de la normalité.

Remarquons que la concentration en anhydride chromique joue un grand rôle dans la vitesse. Ce titre doit donc être toujours respecté.

De même, un mélange oxydant vieilli, c'est-à-dire dans lequel l'anhydride acétique est légèrement oxydé doit varier rapidement son pouvoir oxydant par suite de la production d'eau qui joue un grand rôle dans la vitesse.

D'autre part, nous préparions des solutions contenant le cinquantième du poids moléculaire du corps à étudier pour 50 cm³ d'anhydride-acétique. Comme nous ne pouvions travailler qu'à température constante, et que l'addition de cette solution au mélange oxydant aurait produit une grande élévation de température nous opérions de la sorte. Un volume déterminé de la solution acétique était additionnée d'un volume égal d'acide phosphorique à la concentration utilisée, ajouté goutte à goutte, lentement et en refroidissant, cette solution était additionnée alors au mélange oxydant. Les deux milieux ayant des teneurs analogues en acide phosphorique et en anhydride acétique ne donnaient lieu par leur mélange à aucun échauffement.

Nous avons, au cours de notre travail, utilisé deux modalités différentes de la technique.

Dans un cas nous cherchions à avoir un excès suffisant de CrO₃, permettant d'établir la hauteur du palier.

Pratiquement à 5 cm³ de la solution du corps à étudier, additionné de 5 cm³ d'acide phosphorique, nous ajoutions après refroidissement 20 cm³ de notre mélange oxydant. Dans ces conditions, nous avions, au moins dans les conditions initiales, un excès suffisant d'anhydride chromique pour pouvoir comparer les vitesses, et, à la fin de la réaction, assez de ce dernier pour pouvoir établir la hauteur du palier correspondant à un état stable indiquant la nature des fragments obtenus d'après le nombre d'atomes d'oxygène fixés.

Cependant, dans ces conditions, notre milieu ne possédait pas toujours un pouvoir oxydant suffisant. Pour l'augmenter, nous nous plaçons en solution plus concentrée en produit à attaquer. Nous pouvions alors établir pour de nombreux corps et avec un seul mélange, les vitesses initiales d'oxydation. Pour cela nous opérions comme précédemment mais nous ajoutions 10 cm³ (au lieu de 20) du mélange oxydant.

Dans certains cas nous ne pouvions pas ajouter la solution acétique initiale à son volume d'acide phosphorique d'une part par l'insolubilité du corps étudié qui en résulte et, d'autre part, par la trop grande vitesse de réaction dans ces conditions.

Les corps que nous avons étudiés nous ont montré ces deux propriétés, à la fois. L'introduction de groupements phényle augmentant en effet l'oxydabilité, et d'autre part, diminuant la solubilité comme nous l'avons constaté. Dans ce cas, au lieu de prélever 5 cm³ de la solution contenant le cinquantième de son poids moléculaire, nous en prélevions une fraction. Par exemple, par suite de l'énorme vitesse d'oxydation des alcools diphenylés, nous avons travaillé dans un milieu quatre fois moins concentré qui seul permettait de suivre son évolution, c'est-à-dire que nous prélevons 1 cm³, 25 de la solution initiale, qui, complétée à 5 cm³ était traitée comme précédemment.

La prise d'essai durant le cours de l'évolution peut varier. Elle a été en général de 2 cm³, effectuée à l'aide d'une microburette mais peut être plus importante.

Signalons que le mélange phospho-chromique possède un inconvénient dû à sa grande viscosité rendant sa mesure volumétrique à l'aide de pipettes et de burettes assez malaisée. Nous avons tourné cet inconvénient en prélevant un volume connu (2 cm³) de la solution à étudier, grâce à des microburettes, soit en prélevant un volume plus élevé 5 cm³, et en veillant soigneusement à avoir un écoulement constant d'une opération à une autre. Pour un dosage de précision, le prélèvement doit être effectué par pesée.

Dans le cas général l'absorption d'oxygène, pour obtenir le palier, correspond à 3 atomes.

Le dosage s'effectuant avec du permanganate N/20, si nous appelons V₁ le volume prélevé de la solution initiale dans l'anhydride acétique à la concentration PM/50 et V₂, le volume prélevé du milieu en évolution, on trouve que le nombre d'atomes d'oxygène absorbés (correspondant à la fixation de 3 atomes par molécule) est donné par la relation :

$$V = 0,533 \times n \times V_1 \times V_2 \quad \begin{array}{l} V = \text{volume de MnO}_4\text{K N/20} \\ n = \text{nombre d'at. d'O par molécule} \end{array}$$

Corps étudiés.

Les acides ont été en série grasse étudiés jusqu'au terme en C 10. Tous ces corps nous ont été fournis à l'état pur par la Maison Verley que nous tenons à remercier ici bien vivement.

En série aromatique, nous avons étudié les acides monophényl- et diphenyl-acétique repurifiés par cristallisation.

Les cétones toutes méthylées ont été étudiées jusqu'à la méthyl-nonyl-cétone. Elles furent purifiées par leur combinaison bisulfite. En série aromatique nous avons étudié en outre l'acéto-, la benzophénone et la méthyl-benzyl-cétone.

Quant aux alcools tertiaires ce sont d'une part, les diméthylés, depuis le triméthyl-carbinol jusqu'au di-méthyl butyl-carbinol inclus, et d'autre part les di-phénylés, depuis le di-phényl-méthyl-carbinol jusqu'au di-phényl-butyl-carbinol inclus, et de plus, le di-méthyl-phényl-carbinol, et le di-méthyl-benzyl-carbinol. Tous ces alcools tertiaires qui contiennent deux groupements identiques ont été tous préparés par action de la cétone symétrique sur l'organo-magnésien correspondant, c'est-à-dire par action de l'acétone d'une part, et de la benzophénone d'autre part, sur les bromures d'alcyle et d'aryle correspondant (sauf pour le radical benzyle et nous avons pris le chlorure).

Signalons en passant que ce procédé de préparation bien qu'attendu et normal, utilisé par Grignard pour l'obtention de triméthylcarbinol (1) n'a guère été suivi par les auteurs, pour les homologues supérieurs, si bien que la synthèse d'après la technique que nous indiquons paraît être utilisée pour la première fois. Les alcools diméthylés ont été purifiés par distillation.

Les alcools tertiaires diphenyles ont tous été préparés par une technique déjà suivie par Klages (2) par action de la benzophénone sur le magnésien correspondant.

Ce complexe magnésien est décomposé par un mélange de glace et de chlorure d'ammonium (3). Ne pouvant être chauffés, les alcools ont été isolés par cristallisation. La solution, privée de son éther par évaporation au bain-marie sous vide, laisse par repos, au bout de quelques semaines, de gros cristaux qui forment l'alcool tertiaire cherché accompagné d'un liquide complexe contenant en particulier l'éthylénique provenant de sa deshydratation. Les cristaux sont longuement essorés, puis séchés sur du papier filtre. Le produit est examiné au point de vue de la présence possible d'éthylénique. Il ne doit pas absorber l'iode.

Résultats obtenus.

Acides. — L'oxydabilité, en série grasse, croît avec le nombre croissant d'atomes de carbone, ou si l'on veut, croît avec la longueur croissante de la chaîne.

Avec un acide phosphorique 1.9, et dont le mélange avec l'anhydride acétique peut, par refroidissement, cristalliser, l'attaque commence à l'acide butyrique, avec un acide de densité 1.80 à l'acide valérianique. Dans ces dernières conditions, alors que l'acide valérianique fixe lentement trois atomes d'oxygène, l'acide œnanthylrique en fixe quatre, l'absorption continuant d'ailleurs. L'acide pélargonique

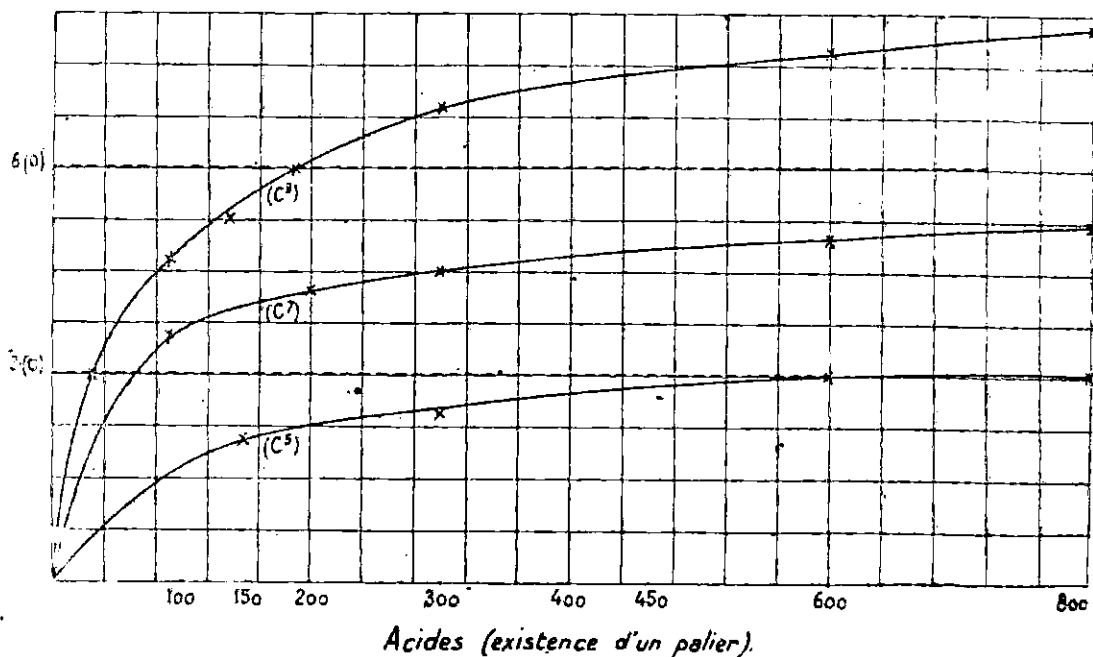


Fig. 1.

fixe rapidement six atomes d'oxygène, l'absorption continuant ultérieurement. Dans ces conditions, seul pour l'acide valériannique, l'existence d'un palier, c'est-à-dire l'obtention d'un produit stable, après absorption de trois atomes d'oxygène, est acceptable. Rappelons que ce sont des conditions dans lesquelles l'acide butyrique est inattaqué. D'ailleurs, on peut toujours trouver un mélange qui, attaquant l'acide en $C^{\alpha+1}$, laisse inattaqué l'acide en C^{α} après fixation de trois atomes d'oxygène.

En série aromatique, alors que l'acide benzoïque est inoxydable, l'acide phénylacétique fixe rapidement trois atomes d'oxygène. Quant à l'acide diphénylacétique, il est encore beaucoup plus oxydable que le précédent. Dans les conditions générales du début, sa solubilité n'est pas suffisante pour permettre son étude à cette concentration, sa vitesse ne peut donc être comparée avec celle de l'acide monophénylé, mais une solution saturée montre une oxydation instantanée. En solution quatre fois plus diluée que l'acide phénylacétique et dans des conditions où celui-ci est inattaqué, cet acide diphénylé fixe très rapidement deux atomes d'oxygène. Ces oxydabilités sont extrêmement intéressantes. Nous aurons l'occasion d'y revenir.

Acides.

Vitesses initiales.			Étude du palier.			
Temps minutes	N MnO ₄ K	Δ	Temps minutes	N MnO ₄ K	Δ	Nombre d'atomes d'O
C₄						
0	13,5	0	C ₄ 150	13,5	10	0,6
180	15,5	2	300	23,5	12,5	0,78
240	16,5	3	600	26,5	16	1
360	17	3,5				
C₅						
100	19,0	5,5	C ₅ 0	10,5	0	0
180	21,5	8	100	29,5	19	1,2
240	22,5	9	200	33,7	22,5	1,4
300	23	9,5	300	34	24	1,5
360	24	10	600	37,5	27	1,7
C₇						
35	21,5	8	C ₇ 30	26,5	16	1
60	24	10,5	100	31	20,5	1,3
120	27	13,5	150	38,5	28	1,75
180	39,5	17	300	47,5	37	2,3
C₈						
20	22,5	9				
35	25,2	11,7				
60	28	14,5				

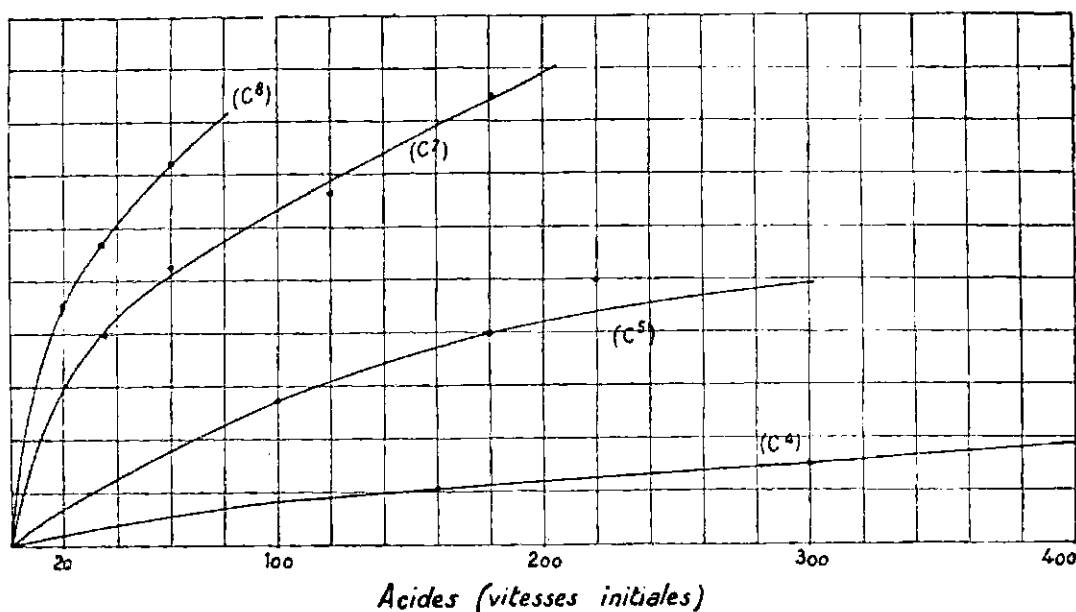


Fig. 2.

Cétones. — Pour les cétones-méthylées, la vitesse d'oxydation va de même en croissant avec la longueur du groupement substituant variable. Un mélange oxydant préparé avec un acide phosphorique de densité 1.80 et ayant une concentration en anhydride chromique 3 N environ (2 N dans le mélange phospho-acétique)

attaque à partir de la méthyl-pentyl-cétone dans les conditions où la méthylbutyl-cétone (de même que l'acide butyrique) est très faiblement attaqué.

Dans ces conditions, la méthyl-pentyl-cétone consomme trois atomes d'oxygène et donne un palier, alors que la méthyl-hexyl-cétone ne donne pas de palier, ni les cétones grasses à plus haut poids moléculaire. Ceci nous indique avant toute autre chose que les courbes obtenues peuvent être interprétées comme la somme de deux courbes correspondant.

- 1° A la fixation de trois atomes d'oxygène consécutifs à une oxydation;
- 2° A l'oxydation du tronçon formé.

Vitesses initiales.			Cétones.			Nombre d'atomes d'O fixés
Temps minutes	MnO ₂ K N/20	Δ	Temps minutes	MnO ₂ K N/20	Δ	
<i>Acétone</i>			<i>Méthylbutylcétone</i>			
<i>Inattaquée</i>			<i>Inattaquée</i>			
<i>Méthyléthylcétone</i>			<i>Méthylpentylcétone</i>			
0	13,5	0	0	12	0	0
60	17	3,5	60	29,2	17,2	1,1
120	19	5,5	120	38,5	26,5	1,6
240	21	7,5	180	38,5	26,5	1,6
860	24,5	11	270	89	27	1,65
<i>Méthylpropylcétone</i>			<i>Méthylhexylcétone</i>			
60	19,5	6	100	40	28	1,75
125	23	9,5	150	48	36	2,25
240	25,5	12				
360	29	15,5				
<i>Méthylpentylcétone</i>			<i>Méthylheptylcétone</i>			
30	22	8,5	100	24	36	2,25
45	25	11,5	140	52	40	2,5
75	29	15,5				
100	30,5	17				
<i>Méthylhexylcétone</i>						
20	32,5	9				
45	27	13,5				
75	30	16,5				

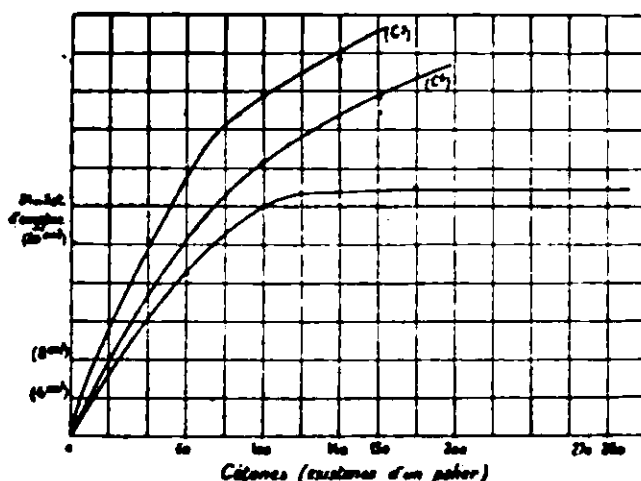


Fig. 3.

Avec un mélange fortement oxydant obtenu par un acide phosphorique concentré qui, additionné de son volume d'anhydride acétique donne par refroidissement un produit cristallisé, liquéfié par le minimum d'eau (quelques gouttes) c'est-à-dire avec un mélange phospho-acétique oxydant maximum et par la technique n° 1, la méthyl-éthyl-cétone est attaquée plus rapidement que l'acétone qui peut être considérée comme pratiquement stable (voir tableau).

Parmi les cétones aromatiques, l'acéto phénone et la benzophénone sont stables. Par contre, la méthyl-benzyl-cétone s'oxyde extrêmement rapidement.

Dans les conditions où la méthyl-éthyl-cétone, et même la méthyl-hexyl cétone sont stables, le méthyl-benzyl-cétone se détruit extrêmement rapidement. Pour suivre sa vitesse, il faut se placer dans des conditions analogues à celles suivies pour les alcools tertiaires.

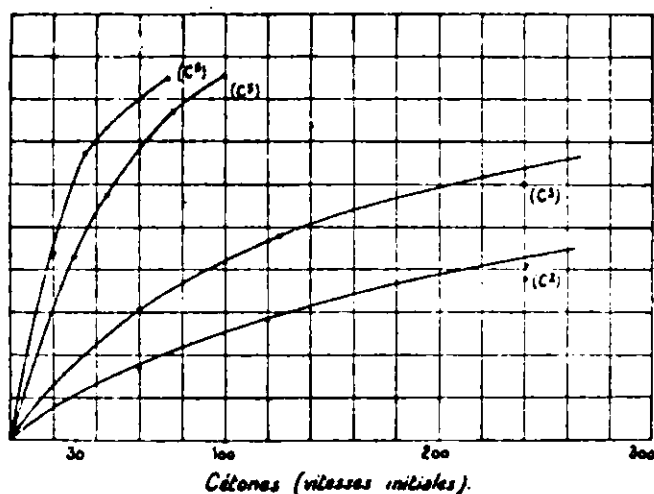


Fig. 4.

D'autre part, avec un produit extrêmement pur, nous avons toujours trouvé une absorption dépassant les trois atomes d'oxygène que nous attendions, pour atteindre six, ce qui tend à suggérer une oxydation supplémentaire du groupement méthyle.

Nous nous attendions en effet à trouver l'absorption de 3 atomes d'oxygène consécutifs à la formation d'acide benzoïque et d'acide acétique comme l'avait trouvé Popow (4).

Il y a là un problème qui reste en suspens.

Alcools tertiaires. — Les alcools tertiaires montrent une plus grande diversité dans les résultats. Pour les alcools tertiaires de la série grasse, uniquement diméthylés, l'oxydabilité croît de même avec l'augmentation de la longueur de la chaîne variable.

Voici les résultats obtenus avec eux :

Expérience n° 1.

Avec une prise d'essai de 5 cm³ sur la solution initiale et traitement habituel suivant la première technique (avec PO₄H₃. D = 1.9).

Le triméthyl carbinol est attaqué lentement, le second très rapidement et le troisième montre une destruction pratiquement instantanée.

Expérience n° 2.

Avec une prise d'essai initiale de 2 cm³ diluée à 5 cm³ et traitée comme précédemment, le triméthyl-carbinol reste inattaqué, alors que l'éthylé et le butylé montrent des vitesses analogues et fixent 3 atomes d'oxygène en un quart d'heure environ, correspondant à 6,4 cm³ de permanganate N/20 (V₁ = 2; V₂ = 2; 1,6. V₁V₂ = 6,4).

Alcools tertiaires diméthylés.

Première expérience
Triméthylcarbinol

Temps	MnO ₄ K	Δ
0	9,5	0
10	13,2	3,7
15	14,1	4,6
25	15	5,5
35	16,2	6,7
60	17	7,5

Deuxième expérience
Triméthylcarbinol

Inattaquée

Diméthyléthylcarbinol

10	22	12,5
15	22,5	13
25	23	13,5
60	25	15,5

Diméthylbutylcarbinol

5	22	12,5
10	23	13

Diméthyléthylcarbinol

MnO ₄ K N/20	Δ	Nb d'atomes d'oxygène
9,5	0	
15,5	6	2,9
16	6,5	3
16,5	7	3

Diméthylbutylcarbinol

10	16,2	6,7	3
15	16	6,5	3
30	16	6,5	3
60	16,5	7	3

Alcools tertiaires diphenylés.

La technique a ici légèrement différé. Pour suivre la vitesse nous devons prendre une solution très diluée, pratiquement nous prenons 1,25 cm³ de la solution initiale ($V_1 = 1.25$ et nous prélevons 4 cm³ de solution ($V_2 = 4$).

Dans ce cas 3 atomes d'oxygène correspondent à 8 cm³ de MnO_2K ($1,6 V_1 V_2 = 8$).

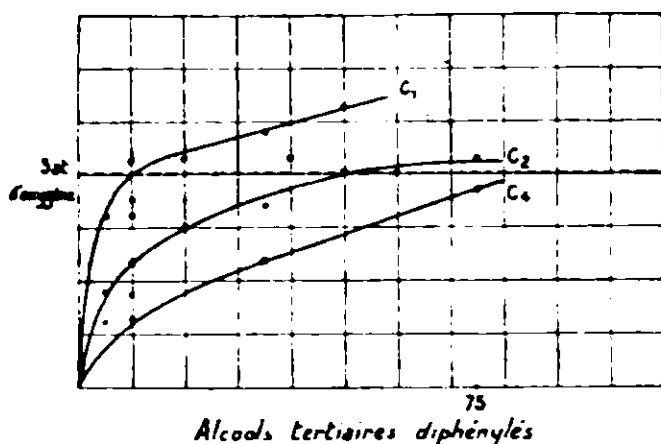


Fig. 5.

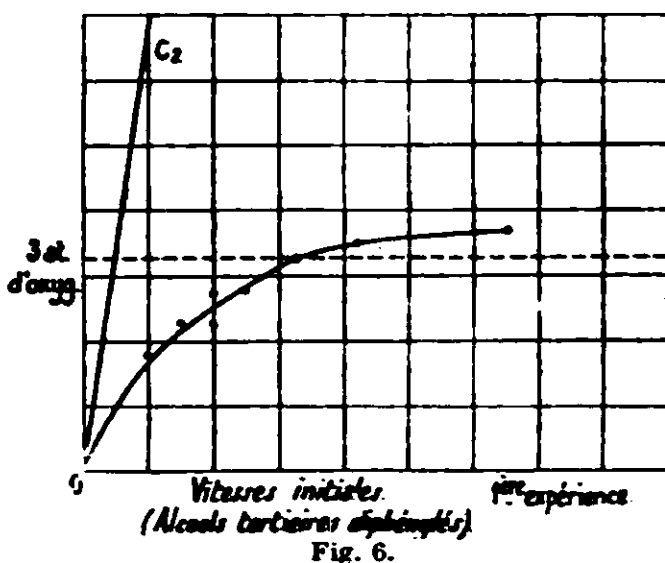


Fig. 6.

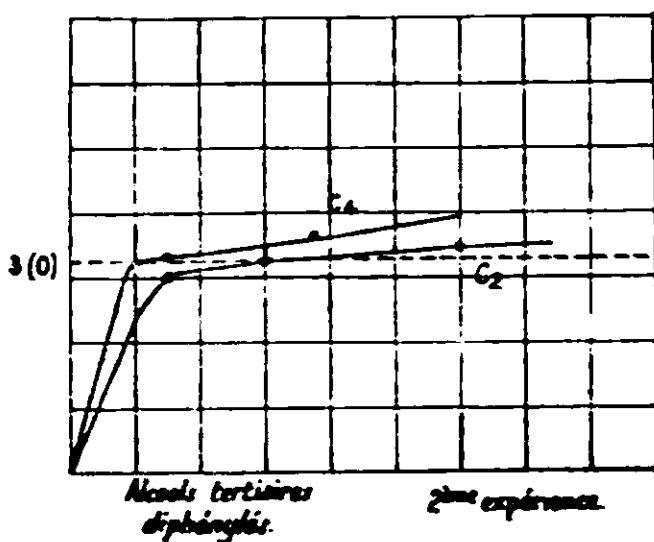


Fig. 7.

indiquant évidemment que cette coupure oxydante est suivie de l'oxydation des groupements libérés.

La fixation de 3 atomes d'oxygène indique que l'acide formé est dégradé.

Nous pourrions répéter ce raisonnement d'ailleurs évident pour les autres séries de corps, cétones ou alcools tertiaires.

La possibilité de la fixation de 3 atomes d'oxygène, sans coupure, subsiste cependant. L'oxydation s'effectuerait par la formation d'un carboxyle à l'extrémité de la chaîne, ce qui reviendrait à l'oxydation d'un groupement CH_3 , quelle que soit sa position. Nous aurions une ω -oxydation. Nous verrons plus loin comment cette oxydation peut être réfutée.

Emplacement de l'oxydation.

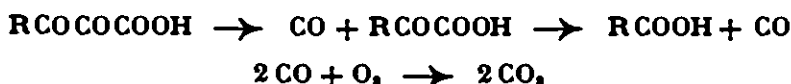
Mais il ne suffit pas de considérer l'oxydabilité, le nombre d'atomes d'oxygène qui se fixent au minimum sur une molécule de la série grasse, il faut encore déterminer la position de cette oxydation.

Simon (5) a avancé que cette oxydation se trouve en α par rapport au carbone du groupement fonctionnel, mais outre ses arguments, quels sont les arguments qui nous indiquent d'une façon certaine que nous avons ici une oxydation en α et non en β ou en ω comme on l'indique en biologie, c'est-à-dire en milieu neutre.

1° *Argument tiré du nombre d'atomes d'oxygène fixés.* — Si l'oxydation n'était pas en α il se fixerait un nombre d'atomes d'oxygène plus élevé que 3. Considérons en effet un acide : Si l'oxydation était en β il se produirait un acide β cétonique, c'est-à-dire qu'il se fixerait deux atomes d'oxygène, mais cet acide extrêmement instable, donnerait par α -oxydation.



qui se dégraderait immédiatement :



Il y aurait fixation de 6 atomes d'oxygène. De même pour les cétones méthylées et les alcools tertiaires.

Supposons, par exemple, qu'il se produise une γ oxydation (plus exactement en une position quelconque sauf en α), nous aurions pour une cétone :



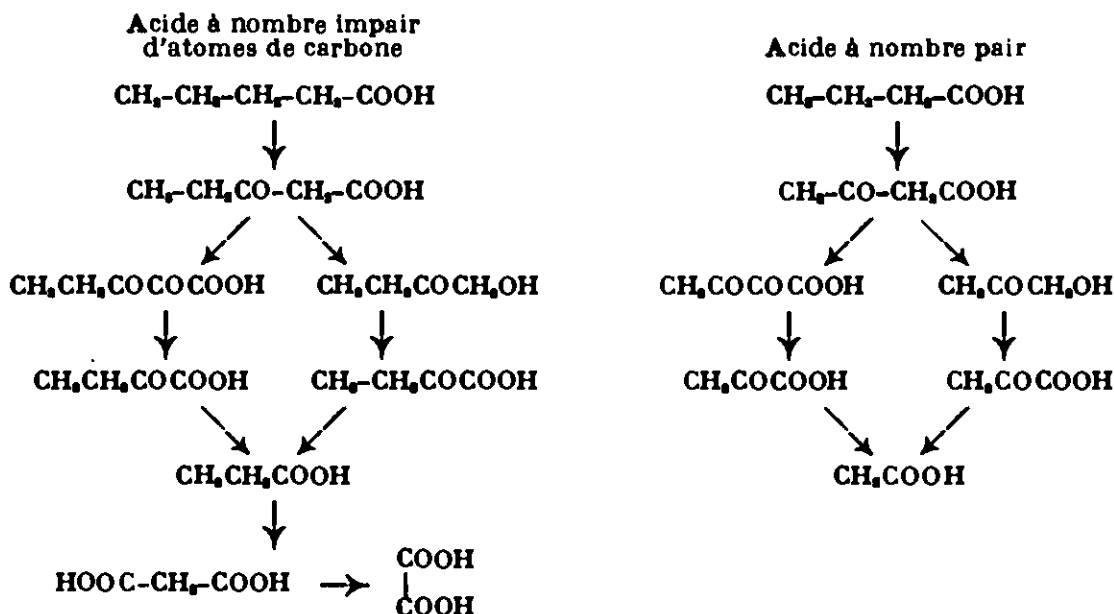
qui pourrait se couper sur l'un quelconque des deux groupements. Tenons compte de la stabilité du groupement méthyle en milieu acide nous aurons :



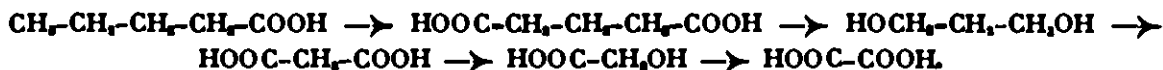
L'alcool et l'aldéhyde produit s'oxyderaient en déterminant ainsi la fixation d'un nombre d'atomes d'oxygène plus grand que 3. D'ailleurs la nature bien connue des groupements consécutifs à la coupure montre clairement qu'il y a une α oxydation sur le groupement le plus labile, de même d'ailleurs que pour les alcools tertiaires. Il n'y a pas de raison que cette α oxydation qui se produit sur les cétones et les alcools tertiaires ne se produise pas pour les acides organiques « en milieu acide minéral fort ».

2° *Argument tiré de la nature de l'acide résiduel.* — Simon (5) et de nombreux auteurs ont montré que l'oxydation acide des acides organiques laissait comme résidu de l'acide acétique. Or, ce résultat est inconciliable avec ce que nous obtenons avec une β -oxydation sur un acide. Considérons des acides à nombre pair d'atomes de carbone, partant d'un acide en C^n , nous arriverons après β -oxydation et décarboxylation à un acide en C^{n-2} . Nous arriverons donc finalement à de l'acide acétique, tout comme avec une α -oxydation; par contre, considérons les acides à nombre impair d'atomes de carbone, partons d'un acide en C^n , nous arriverons toujours à un acide à nombre impair d'atomes de carbone en C^{n-2} . Nous arriverons ainsi à l'acide propionique dont la β -oxydation (qui revient ici à une ω -oxydation) donnerait de l'acide malonique instable dont la décarboxylation conduirait à de l'acide oxalique, qui, lui-même instable, ne laisserait aucun carbone dans le milieu, tout étant éliminé sous forme d'anhydride carbonique.

D'ailleurs, il suffit d'écrire le mécanisme pour le comprendre :

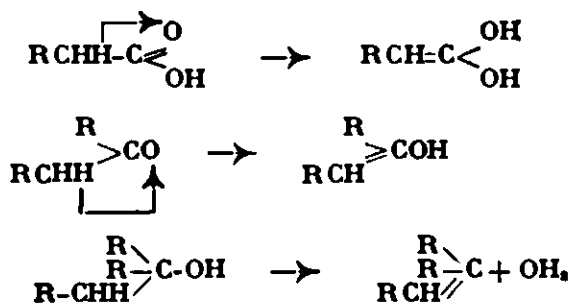


Quant à l' ω -oxydation, il est possible de montrer qu'elle produirait de même de l'acide oxalique et donc, qu'elle doit être rejetée dans les conditions expérimentales où nous nous trouvons.



Arguments fondés sur les propriétés chimiques des alcools tertiaires et cétones. — L'hypothèse de l'hydrogène en α est encore renforcée par l'examen des propriétés classiques des alcools tertiaires et cétones. On sait en effet que les alcools tertiaires sont facilement déshydratables, et nous pouvons nous demander si en milieu acide particulièrement, l'oxydation n'est pas celle de l'éthylénique consécutif à cette déshydratation, de même, l'énolisation des cétones en milieu acide est un phénomène bien connu et nous pouvons nous demander si la vitesse d'oxydation n'est pas, en fait, la vitesse d'oxydation d'un énol. Or, dans ces deux cas, c'est l'hydrogène en α qui est responsable de ces phénomènes et l'on voit comment indirectement il serait responsable de l'oxydabilité des corps.

Nous aurions alors suivant un schéma unique appliqué aux acides, cétones et alcools tertiaires :



et coupure oxydante de cette double liaison.

Arguments fondés sur les rapports entre l'oxydabilité et la structure. — Mais, si l'étude des paliers nous a montré que l'oxydation devait être, dans nos conditions expérimentales, une α -oxydation, il faut encore relier maintenant la vitesse initiale d'oxydation ou, comme nous l'avons appelé, l'oxydabilité à la structure globale de la molécule. Nous avons constaté d'une façon générale qu'en série grasse, la vitesse d'oxydation croît avec l'augmentation de la longueur de la chaîne. La substitution de même joue un rôle important. C'est ainsi qu'un milieu oxydant attaquant instantanément le triméthylcarbinol laisse inaltérés l'acétone et l'acide acétique.

En série aromatique, l'introduction de groupements phényle en α joue un rôle prépondérant sur l'oxydabilité, mais à condition que ces groupements phényle ne substituent pas entièrement les hydrogènes en α par rapport au groupement fonctionnel. C'est ainsi que si l'acide acétique est stable, l'acide phényl-acétique

l'est très peu, l'acide di-phényl acétique encore moins alors que l'acide benzoïque fait montre d'une totale inoxydabilité.

Parmi les cétones et pour la même raison la benzophénone est extrêmement résistante, mais, phénomène curieux, l'acétophénone elle aussi, montre une grande résistance. Il y a là un phénomène sur lequel nous reviendrons plus loin. Chez les alcools tertiaires l'oxydabilité du tri-phényl-carbinol, bien connue d'ailleurs, contraste avec l'oxydabilité énorme des autres alcools tertiaires diphénylés. Mais l'introduction de groupements phényle ne suffit pas à elle seule pour augmenter l'oxydabilité. La position d'un seul groupement phényle suffit, pour exalter celle-ci. C'est ainsi que la méthyl-benzyl-cétone montre une très grande oxydabilité par rapport à la méthyl-phényl-cétone. En résumé, nous pourrions dire que tous les facteurs augmentant la mobilité de l'hydrogène augmente l'oxydabilité et que cet hydrogène est en α par rapport au carbone du groupement fonctionnel. La conception d'un hydrogène mobile responsable de la vitesse de l'oxydation nous permet encore un argument supplémentaire à l'hypothèse de la position en α de l'hydrogène mobile. Nous pouvons en effet, dans le cas d'un acide par exemple, écrire qu'il va se former un carbénium suivant le mécanisme indiqué par Lowry dans l'action de l'acide chlorhydrique concentré sur les acides arsoniques.



Il est donc possible de penser que la présence d'une forte charge électro-négative va exalter par attraction électro-statique la mobilité de l'hydrogène déjà augmentée par l'effet alterné.

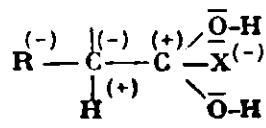
Nous pouvons donc expliquer l'oxydation soit comme une hydroxylation en α , suivie immédiatement de la création d'un groupement α -cétonique, suivie elle-même de la coupure, soit comme l'oxydation d'un éthylénique formé par départ de l'hydrogène en α par rapport au carbone du groupement fonctionnel, ou tout au moins à l'exaltation de la mobilité de l'hydrogène qui, en déshydratant les alcools tertiaires, énoisant les cétones et les acides en donnant dans ce cas, un hydrate de cétone ou ene-diol reviendrait à la coupure oxydante d'une double liaison.

La vitesse d'oxydation étant en fait la vitesse de formation de ces éthyléniques, l'oxydation elle-même étant instantanée. Nous voyons donc ainsi que nous avons un facteur polaire qui prédomine puisque la vitesse d'oxydation d'un alcool tertiaire peut être plus élevée que celle d'une cétone (dont le groupement est moins encombré). Cependant, le facteur stérique existe toujours, comme nous avons pu le montrer.

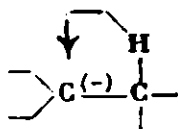
En effet examinons maintenant ce qui se passe avec les alcools tertiaires diphénylés. Ceux-ci jouissent d'une oxydabilité extrêmement élevée, mais qui va en décroissant avec l'augmentation de la longueur de la chaîne. Ce phénomène peut être expliqué facilement en admettant une déshydratation immédiate. L'oxydation est donc celle d'un éthylénique et la diminution de vitesse avec l'augmentation de la longueur de la chaîne s'explique très aisément en admettant que nous suivons l'oxydation, non plus de l'alcool, mais de l'éthylénique et que le facteur polaire étant éliminé, nous suivons uniquement les variations d'importance de l'effet stérique. Nous voyons une fois de plus qu'en général la vitesse d'une réaction est la résultante de deux facteurs antagonistes, le facteur polaire, ici prépondérant et le facteur stérique.

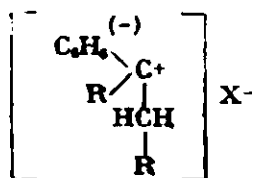
Arguments fondés sur les théories électroniques. — Les théories électroniques de l'atome clef confirment dans ce cas l'hypothèse d'un hydrogène mobile en α .

Si l'atome clef est électronégatif, donc a une grande affinité pour les électrons, nous écrivons :



De même l'influence des groupements phényle jouant le rôle de groupements négatifs exaltent dans le benzyle la mobilité de H_α par effet de champ, où liés directement à l'atome central lui confèrent par effet alterné un signe positif avec un octet instable augmentant sa tendance à émettre en ion X^- négatif, exaltant par effet de champ lié les hydrogènes en α .





Nous voyons que dans ce cas, l'hydrogène en α a une affinité faible pour le doublet électronique.

Donc, très mobile, il tend à prendre la forme ionisée, et cet état spécial lui confère une grande réactivité.

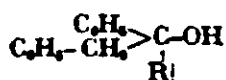
Emplacement de l'hydrogène mobile en α .

Nous venons de voir jusqu'à présent que l'hydrogène mobile en α pouvait être tenu pour responsable des modalités expérimentales de l'oxydation, mais le problème n'est pas entièrement résolu. Bien que nous ne l'ayons pas abordé particulièrement, nous devons cependant faire remarquer qu'il nous faut encore spécifier quel est l'hydrogène en α , parmi tous ceux qui peuvent jouer ce rôle, qui va déterminer la nature du phénomène. Si le problème est évidemment résolu pour les acides puisqu'il n'y en a qu'un seul, il n'en est évidemment pas de même pour les cétones et les alcools tertiaires où nous en avons respectivement deux ou trois parmi lesquels nous pouvons hésiter :



Il est difficile d'élaborer les règles permettant de prévoir quel sera le groupement qui sera oxydé et coupé, c'est-à-dire éliminé. Considérons par exemple les exemples des di-méthyl-phényl-carbinol et di-méthyl-benzyl-carbinol. Nous trouvons que les oxydabilités de ces deux corps sont analogues, mais alors que dans le premier cas, c'est évidemment l'hydrogène du groupement méthyle qui est responsable de l'oxydation, c'est dans le second cas l'hydrogène du groupement benzyle, nous pourrions donc conclure que la substitution d'un hydrogène dans le groupement méthyle par un groupement phényle augmente l'oxydabilité puisque le diméthyl-benzyl-carbinol est beaucoup plus oxydable que le tri-méthyl-carbinol. (Il est analogue à ce point de vue au diphenyl-méthyl-carbinol.)

Le fait que les labilités des groupements acycliques et du groupement benzyle peuvent être de même ordre soulève le problème que nous n'avons pas abordé de savoir comment se coupe par oxydation un alcool du type :



R étant un groupement gras saturé.

En tous cas, les résultats semblent indiquer que si le groupement benzyle possède un hydrogène extrêmement mobile, il influe relativement peu sur la mobilité des hydrogènes des autres groupements, car un produit comme le diméthyl-benzyl-carbinol devrait alors s'attaquer comme le phényldiméthyl-carbinol par le groupement méthyle, ce qu'il ne fait pas. Mais considérons maintenant l'acétophénone. Son oxydabilité est nulle dans les conditions des milieux où nous nous sommes placés. La substitution d'un groupement méthyle par un groupement phényle n'a donc pas par passage de l'acétone à l'acétophénone provoqué l'exaltation de la mobilité d'un hydrogène du groupement méthyle fixé sur le carbone que nous sommes en droit d'attendre d'après l'exemple du phényldiméthylcarbinol plus oxydable que le triméthylcarbinol. Passons maintenant à la méthyl-benzyl-cétone; il nous paraît tout à fait normal que l'hydrogène d'un groupement benzyle jouisse d'une grande mobilité intrinsèque provoquant la grande oxydabilité de la molécule entière dont il fait partie, mais d'après ce que nous venons de voir cette oxydation devrait s'arrêter au départ du groupement benzyle avec production d'acide acétique et d'acide benzoïque comme d'ailleurs l'a trouvé Popow (4).

Or, nous avons trouvé un nombre d'atomes d'oxygène fixés plus grand que trois, nous indiquant que le groupement méthyle est touché lui aussi; il y a là une question qui reste en suspens. Il semble que tous ces résultats peuvent être interprétés de la façon suivante: le changement de nature d'un groupement lié au carbone central perturbe d'autant plus la mobilité de l'hydrogène que la substitution est

plus élevée, donc toute chose égale d'ailleurs l'introduction d'un groupement phényle lié directement à un carbone central augmenterait plus la mobilité de l'hydrogène d'un groupement voisin dans un alcool tertiaire que dans une cétone.

Nous avons eu l'occasion de retrouver cette constatation chez des arsoniums pour le groupement éthyle qui, moins stable que le méthyle dans un arsonium quaternaire, acquiert une labilité analogue dans un oxyde d'arsine tertiaire en milieu acide. Ce point serait sans doute à étudier.

Quant au groupement benzyle il apporte une labilité intrinsèque.

En résumé posons, qu'un hydrogène mobile en α peut être rendu responsable de l'oxydation en milieu acide. Ceci nous permet des hypothèses séduisantes :

*Relations entre les vitesses d'oxydation, d'halogénéation,
de déshydratation et la vitesse de coupure.*

Oxydabilité et déshydratation. — Si la vitesse d'oxydation est dans certains cas où le facteur polaire est prédominant, la vitesse d'oxydation d'un éthylénique, les corps les plus facilement oxydés doivent être les corps les plus facilement déshydratables, si l'on parle des alcools tertiaires, énoles si l'on parle des cétones et des acides. En fait, les résultats généraux ne contredisent pas cette théorie, c'est ainsi qu'à la grande oxydabilité des alcools tertiaires correspond une grande facilité de déshydratation et bien que nous n'ayons pas mesuré leur vitesse de déshydratation, nous pouvons dire que les échelles de vitesses croissantes de ces deux réactions, suivant la structure des molécules sont analogues dans les deux cas. C'est ainsi que le diphenyl-méthyl-carbinol très déshydratable est très oxydable. Plus généralement encore, nous constaterons que les alcools tertiaires, déshydratables par excellence, se distinguent par une rapide oxydation et que les acides dont le déshydratation par le même mécanisme en cétène est beaucoup plus difficile, seront caractérisés par une oxydabilité beaucoup moins grande. Citons, parmi eux, quelques exemples : un acide extrêmement oxydable tel l'acide diphenyl-acétique donne facilement le diphenylcétène, l'acide malonique, très instable et très oxydable, donne facilement du sous-oxyde de carbone :



Nous pourrions multiplier ces exemples.

Ce que nous appelons la vitesse d'oxydation est en réalité la vitesse de déshydratation, l'oxydation propre de l'éthylénique suivant immédiatement. Dans le cas des dérivés diphenylés, la déshydratation immédiate élimine l'effet polaire, la vitesse de l'oxydation qui est alors une véritable vitesse d'oxydation, est en réalité non plus celle de la déshydratation de l'alcool tertiaire mais de l'éthylénique. On peut de même rendre l'hydrogène mobile en α responsable de l'élimination des groupements (G. Petit, 6). Si la théorie de l'hydrogène en α est exacte, à l'oxydabilité d'un groupement donné doit correspondre la labilité. Or, les exemples généraux de la chimie montrent bien que si le groupement benzyle, par exemple, apporte une grande oxydabilité, il apporte aussi une grande instabilité. A l'oxydabilité croissante des acides correspond leur instabilité croissante : pour les acides phényl et diphenyl acétique, la vitesse de décarboxylation croissante suit le même ordre que leur oxydabilité. Ce que nous venons de dire pour l'oxydabilité peut être répété pour l'halogénéation. Les résultats de Henry (7) montrent que les mêmes lois régissent la vitesse d'absorption des halogènes, par exemple que l'introduction d'un groupement éthyle apporte une plus grande vitesse d'halogénéation.

En résumé, la mobilité d'un hydrogène en α explique en milieu acide la labilité d'un groupement, son oxydabilité, sa déshydratabilité, son halogénéation. Le parallélisme entre la labilité et l'oxydabilité ne peut être vérifié par suite de l'influence de l'effet stérique généralement plus important dans la labilité.

Si par contre l'effet stérique est peu prononcé, ce parallélisme doit exister. Tout groupement instable à la coupure thermique devant apporter une grande oxydabilité en α .

Généralisation de la théorie.

Nous n'avons jusqu'à présent parlé que de dérivés dans lesquels le groupement fonctionnel possédait un carbone comme atome central et les résultats sont assez faciles à prévoir. Mais par le fait même que toute cette chimie peut se concevoir indépendamment de ce dernier et en considérant uniquement un hydrogène en α , il est aisé de généraliser la théorie et de l'appliquer non seulement à la forme carbénium hypothétique que prendraient les dérivés du carbone

en milieu acide concentré, mais à tous les ioniums (ammoniums, oxoniums, phosphoniums, arsoniums, sulfoniums, etc.) les seules différences provenant d'après l'effet alterné de la différence de mobilité due à la différente nature des atomes centraux et à la stabilité de la liaison 4 entre cet atome central et le carbone en α . Nous avons insisté plus longuement sur ce problème général dans une autre publication.

(1) GRIGNARD, C. R., 1901, 2, 622; *Ann. Chim.*, t. 7, p. 24, 469. — (2) KLAGES, B., t. 35, p. 2646; Hell BAUER, B., t. 37, p. 231; KLAGES, HEILMANN, B. t. 37, p. 1450. — (3) PRÉVOST, *Traité de Grignard*, t. 3, p. 627. — (6) POPOW, B., t. 5, p. 101. — (5) SIMON, C. R., 1922, 175, 169. — (4) G. PETIT, *Ann. Chim.*, 1940. — (7) HENRY, *Rec. d. Chim. P. B.*, t. 22, p. 122.

(Laboratoire de Toxicologie.
Faculté de Pharmacie de Paris.)

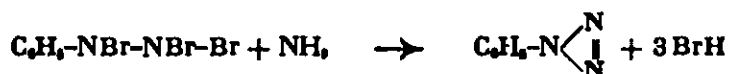
N° 74. — La structure et les modes de vibration de l'ion N_4^-
dans les azotures métalliques; par
M¹¹. A. DELAY, MM. CL. DUVAL et J. LECOMTE (8.3.44).

Les auteurs donnent d'abord un certain nombre d'arguments physiques pour montrer que la formule triangulaire habituelle des chimistes n'est plus admissible, mais doit être remplacée par l'ensemble de deux formules linéaires. A l'aide de trois spectromètres, ils déterminent les régions d'absorption infrarouge de six azotures métalliques et identifient les fréquences obtenues; en particulier, ils mesurent la position de la vibration ν , se trouvant dans une région inexplorée jusqu'ici pour ces composés. Enfin, ils indiquent que les azotures étudiés sont constitués par un mélange de deux formes moléculaires en résonance, dont ils discutent la structure.

I. — Rappel des travaux antérieurs et de l'état du problème.

Nous nous proposons de montrer l'intérêt que présente la détermination des spectres d'absorption infrarouge pour fixer la structure de l'ion N_4^- dans les azotures métalliques.

Lorsque Griess eût découvert les composés azolques, on remarqua que les bromures de diazolques, comme le bromure de diazobenzène $C_6H_5-N=N-Br$ sont susceptibles de se bromer et que les perbromures formés réagissent sur l'ammoniac pour donner le phénylazide ou ses homologues :



Ceux-ci apparaissent ainsi comme les dérivés d'un acide minéral $H-N \begin{array}{c} \diagup N \\ \diagdown N \end{array}$

qui devait être découvert en 1890 par Curtius sous le nom d'acide azothydrique.

La formule ci-dessus, dite « en anneau » toujours citée dans les cours de chimie n'est donc pas d'ordre expérimental; elle n'est justifiée que par une analogie tirée d'un jeu d'écriture. La valeur du parachor des esters organiques de l'acide azothydrique semble toutefois la confirmer.

Il est possible cependant de représenter l'ion azothydrique par une « chaîne » telle que $-N=N \equiv N$. Il existe pour le prouver des arguments d'ordre chimique et d'ordre physique. Les premiers reposent sur une analogie de structure ou une filiation de réactions avec l'oxyde azoteux ou les azotites. Ils sont peu convaincants; nous ne nous y arrêtons pas (1). Les déterminations de structure utilisant la diffraction électronique indiquent que les trois atomes d'azote possèdent une structure linéaire dans le cas de l'azoture de méthyle (Pauling et Brockway) (2). La mesure du moment dipolaire s'accorde avec une formule en chaîne (Bergmann et Schutz) (3), ainsi que les déterminations röntgénographiques sur les azotures de sodium, de potassium, de rubidium (Hendricks et Pauling) (4), de thallium et le cyanurazide (Tutton) (4). La mesure des indices de réfraction conduit Armstrong (5) à admettre l'existence d'une chaîne non saturée du type $=N-NH-N=$.

Une conclusion identique résulte des études de l'absorption infrarouge et du spectre Raman de l'acide azothydrique, de ses sels de sodium et de plomb, que nous allons rappeler en détail.

Tout d'abord, nous devons exclure les formes angulaires telles que $N \begin{array}{c} \diagup N \\ \diagdown N \end{array}$ avec des liaisons identiques ou non entre les différents atomes d'azote. Dans ce cas, en effet, nous nous trouverions en présence d'une molécule possédant l'aspect

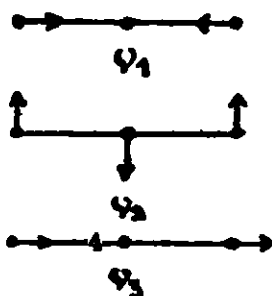
d'une loupie asymétrique (avec trois moments d'inertie différents) et, par suite on devrait obtenir un spectre d'absorption avec une structure fine compliquée, présentant de très nombreuses raies, distribuées à première vue au hasard, comme celles que l'on trouve, par exemple, dans la vapeur d'eau. Or, les déterminations de E. Blum et H. Verleger (6) sur l'azoture de méthyle, de G. Herzberg, F. Palat et H. Verleger (6) sur l'acide azothydrique montrent, au contraire, par la méthode photographique, un spectre relativement simple avec des suites de raies uniformément espacées, qui se situent dans le proche infrarouge vers 10.000 Å dans le premier cas et vers 10.450-8.080 Å dans le deuxième. Relativement à la position de l'atome d'hydrogène, si celui-ci se trouvait en ligne droite avec les trois atomes d'azote, on devrait observer, pour les bandes fondamentales ou harmoniques de la vibration N-H, une plus grande régularité que celle qui apparaît effectivement. En plus de cette structure entièrement linéaire, si toutefois elle existe, les auteurs précédents voient ainsi dans l'acide azothydrique la possibilité d'un mélange de deux formes.



Par contre, suivant Eyster (7) qui opérait également par la photographie dans la même région, la forme (a) semble seule exacte avec un angle NNH de $110^{\circ}52'$ environ.

L'ancienne forme cyclique N_3 , avec des liaisons identiques ou différentes, se montre également inconciliable avec les résultats de la structure fine. Il serait, en effet, impossible d'expliquer, dans cette hypothèse, l'existence des séries de raies largement espacées, conduisant pour l'un des moments d'inertie de N_3H à une valeur de $1,95 \cdot 10^{-40} \text{ g cm}^2$ environ, alors que l'on ne devrait trouver que des raies très serrées, d'après lesquelles le moment d'inertie se place aux environs de $67 \cdot 10^{-40} \text{ g cm}^2$.

Étant admis maintenant que les trois atomes d'azote se présentent en ligne droite, nous devons choisir entre les deux hypothèses suivantes : structure symétrique ou structure dissymétrique. Dans le premier cas, il doit exister une alternance entre la diffusion et l'absorption. Parmi les trois fréquences fondamentales que l'on prévoit, ν_1 simple et ν_2 double dégénérée n'apparaissent que dans l'infrarouge et ν_3 simple seulement dans le Raman. Avec une structure dissymétrique, les trois fréquences fondamentales sont toutes actives dans les deux phénomènes. Mais il peut arriver que toutes les bandes infrarouges fondamentales ne se retrouvent pas dans le spectre de diffusion, les raies restant trop faibles pour se laisser observer. D'ailleurs, de fortes raies Raman, quoique permises en absorption, donnent lieu parfois à des bandes infrarouges d'intensité évanouissante.



Comme Langseth, Nielsen et Sørensen (8) ont trouvé seulement deux raies Raman (une forte à 1348 cm^{-1} et une très faible à 1258 cm^{-1}) avec une solution aqueuse d'azoture de sodium, ils en ont déduit pour l'ion N_3^- une formule linéaire symétrique $\text{N}=\text{N}=\text{N}$. De leur côté, Engler et Kohlrausch (9) utilisant l'acide azothydrique liquide (à -70°) se prononcent pour une structure linéaire dissymétrique, malgré un spectre Raman composé de deux raies seulement (1300 et 2389 cm^{-1}).

Les premières études dans l'infrarouge sont dues à Angström (10), qui a trouvé un maximum de réflexion, faible mais net à $4,87, 4,95, 5,00 \mu$ respectivement pour des solutions aqueuses d'azotures de sodium, de potassium et d'ammonium. De leur côté, Garner et Gomm (11) opérant sur les formes α et β de l'azoture de plomb à l'état de cristaux, donnent les maxima d'absorption suivants :

Forme α	2,92	3,70	4,6 à 5,0	*
	3420	2702	2080	cm^{-1}
Forme β	2,94	3,70	4,90	7,40
	3400	2702	2040	1352 cm^{-1}

En dehors des travaux déjà signalés, dans l'infrarouge photographique (6), e ceux de Dahme sur la présence de l'acide azothydrique dans le spectre solaire (12), nous rencontrons les recherches de Rodebush et Wall (13) (sur les spectres de N_2H , N_2D , $C_2H_2-N_2$ en solution aqueuse et les possibilités d'association moléculaire e ces différentes substances) et surtout un travail très complet de Davies (14) ur l'acide azothydrique à l'état de vapeur, dans lequel cet auteur a pu résoudre lusieurs bandes en structure fine.

De leur côté, Sutherland et Penney (15) ont donné une étude théorique du pectre et de la structure de l'ion N_3^- . Ils indiquent que si l'on identifie le nombre 2080 cm^{-1} avec ν_1 , 1350 cm^{-1} avec ν_2 et si l'on admet une fréquence ν_3 aux environs e 630 cm^{-1} (non mesurée), le reste du spectre de Garner et Gomm s'interprète bien ; les bandes 2702 et 3420 cm^{-1} représentent les combinaisons $\nu_1 + \nu_2$ et $\nu_2 + \nu_3$. Mais ν_3 et la première combinaison dans le cas d'une structure linéaire symétrique devraient être interdites dans l'absorption. De plus, en prenant $\nu_1 = 2080 \text{ cm}^{-1}$, on trouve une force de liaison entre les atomes d'azote, pris deux à deux de $11,4 \cdot 10^4$ dynes contre $15 \cdot 10^4$ dynes pour la même force, d'après le spectre Raman de l'ion en solution. Pour ces raisons, Sutherland et Penney estiment que l'ion N_3^- pose encore des problèmes à résoudre. Ils pensent néanmoins que sa structure est probablement dissymétrique linéaire avec comme fréquences fondamentales :

$$\nu_1 = 1350 \quad \nu_2 \approx 630 \quad \nu_3 \approx 2080 \text{ cm}^{-1}$$

De son côté, C. R. Bailey, dans une communication aux précédents auteurs, leur indique que l'azoture de sodium à l'état de cristal ne donne pas de bandes près de 1350 ni près de 2700 cm^{-1} ce qui serait en faveur d'une structure linéaire et symétrique de N_3^- .

Il résulte de cette rapide revue que les auteurs cités sont bien d'accord pour une structure linéaire, mais les uns la conçoivent symétrique et les autres dissymétrique.

II. — Mesures personnelles.

Ce qui précède nous a incités à reprendre l'étude de l'ion N_3^- sur un plus grand nombre de dérivés. A cet effet, ont été utilisés, outre l'azoture de sodium, ceux d'argent, de mercure et de thallium monovalents, de plomb et de cuivre bivalent. Les cinq derniers se préparent par double décomposition entre une solution d'azotate du métal et une solution concentrée d'azoture de sodium, essorage à la trompe du précipité formé, lavage avec l'alcool et l'éther.

Les produits ont été examinés à l'état de poudres, suivant notre technique habituelle (16). Étant donné leur instabilité, il faut prendre de grandes précautions au cours du broyage et n'opérer que sur de très petites quantités. De cette manière, les explosions qui peuvent se produire ne causent que des dégâts limités. Trois spectromètres enregistreurs ont servi dans cette étude. L'un d'eux à prisme de sylvine, de 60°, de 19 à 12 μ , le deuxième à deux prismes de sel gemme à 30°, de 15 à 7 μ et le troisième à prisme de fluorine de 60°, de 8 à 3 μ environ. Les deux premiers instruments se trouvent décrits dans les publications de l'un de nous (17), le dernier le sera dans un autre travail. Ils permettent tous l'enregistrement des spectres dans une durée maximum de 30 minutes environ, et les différents prismes conduisent à obtenir, dans l'ensemble de notre domaine spectral, une dispersion suffisante.

Voici les positions des bandes observées en notant que la mesure n'a pas été faite pour les azotures de cuivre, de mercure et de plomb dans la région de 2000 cm^{-1} .

Azoture de sodium.	635 (F),	1574 (F),	2087 (F) cm^{-1} .
Azoture de cuivre.	570 (aF),	680 (F),	1242 (F), 1514 (F) cm^{-1} .
Azoture d'argent.	619 (f?),	644 (F),	1634 (F), 2173 (F) cm^{-1} .
Azoture de mercure.	642 (aF),	1268 (aF),	1579 (F) cm^{-1} .
Azoture de thallium.	636 (F),	1602 (F),	1941 (F) cm^{-1} .
Azoture de plomb.	607 (aF),	630 (F),	1352 (aF), 1602 (F.) cm^{-1} .

Les principaux maxima se répartissent donc en plusieurs régions bien déterminées : vers 570-635, 1242-1352, 1514-1634 et 1941-2173 cm^{-1} .

III. — Interprétation des résultats.

Nous avons déjà indiqué qu'un modèle moléculaire linéaire à trois masses, possédait, au plus, trois vibrations fondamentales distinctes. Or, le nombre des bandes fortes mesurées dans nos expériences, ajouté aux raies Raman intenses, dépasse souvent ce chiffre. Nous sommes ainsi conduits à admettre que plusieurs des azotures métalliques existent sous deux formes moléculaires distinctes. Elles

sont en équilibre et peuvent se transformer l'une dans l'autre, suivant les conditions dans lesquelles elles se trouvent placées. D'une manière plus précise, nous dirons qu'il existe une *résonance entre ces deux formes*. Remarquons que cette conclusion se présente en accord avec ce que l'on sait de l'azoture de plomb, où les deux formes ont été isolées et différenciées par d'autres méthodes physiques. Si nous n'avions pas étudié un nombre suffisant de dérivés et si notre domaine spectral s'était trouvé plus restreint, il semble probable que nos conclusions n'auraient pas pu apparaître avec netteté.

Comment concevoir pratiquement ces deux formes ? Toutes les mesures chimiques ou physicochimiques conduisent, comme nous l'avons montré, à admettre une structure linéaire.

Nous pouvons la supposer symétrique ou dissymétrique.

Pour la forme symétrique, on observera, comme nous l'avons indiqué, l'alternance entre les spectres de diffusion et d'absorption. Nous proposons les identifications suivantes :

$$\nu_1 \sim 1360 \quad \nu_2 \sim 640 \quad \nu_3 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$$

Pour la forme dissymétrique, nous adopterons les attributions de Sutherland et Penney :

$$\nu_1 \sim 1350 \quad \nu_2 \sim 630 \quad \nu_3 \sim 2080 \text{ cm}^{-1}$$

Dans nos mesures, les bandes vers 1600 et 2080 cm^{-1} apparaissent toujours simples et la région vers 640-680 cm^{-1} se compose souvent de deux bandes, ce qui apparaît conforme aux données précédentes. Il est assez remarquable de constater que la vibration ν_1 , permise dans l'absorption dans le cas de structure dissymétrique se trouve rarement et seulement d'une manière faible dans nos spectres. On doit en rechercher l'explication dans le fait, bien connu et déjà signalé, que les vibrations symétriques donnent généralement des bandes infrarouges plus faibles que les vibrations antisymétriques correspondantes. Inversement, pour le spectre Raman, même si les vibrations antisymétriques ne se présentent pas comme interdites, elles manquent cependant dans le spectre, ce qui explique le petit nombre des raies observées.

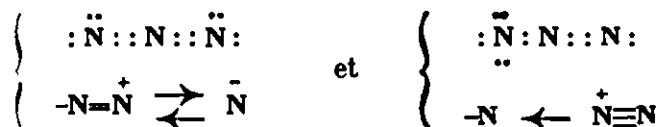
L'expérience montre que pour des liaisons « simples » entre deux atomes X-Y, les fréquences correspondantes se placent entre 800 et 1200 cm^{-1} (au moins pour des atomes légers comme C, N, O...). En passant à une « double » liaison $X=Y$, ou à une « triple » liaison $X \equiv Y$, les fréquences croissent à 1500-1800 cm^{-1} et à 1800-2600 cm^{-1} respectivement. En même temps, les rayons X apprennent que les distances X-Y, $X=Y$, $X \equiv Y$ se placent respectivement entre 1,35 et 1,54 Å, 1,2 et 1,4 Å, 1,1 et 1,3 Å. D'après la grandeur des fréquences observées pour la vibration ν_3 dans l'ion N_3^- , on peut s'attendre à une triple liaison dans le cas de la forme dissymétrique et à une « double » liaison dans celui de la forme symétrique. On écrirait ainsi schématiquement les deux formules suivantes :



Ce raisonnement suppose implicitement que l'on peut, dans l'identification de la liaison qui existe entre les deux atomes d'azote considérés, faire abstraction de la manière dont sont reliés les deux autres, ce qui revient à considérer les fréquences des vibrations ν_2 et ν_1 comme indépendantes l'une de l'autre. Ce n'est pas évidemment correct en toute rigueur, mais ce raisonnement simpliste conduit néanmoins pour ν_3 à un ordre de grandeur exact relativement aux fréquences correspondantes. On peut, à ce propos, remarquer que l'approximation ainsi obtenue est mauvaise dans le cas d'une « simple » liaison, mais qu'elle s'améliore considérablement dans les « doubles » et les « triples » liaisons.

Les distances entre les atomes d'azote, pris deux à deux, du composé CH_3-N_3 , sont respectivement de 1,26 à 1,10 Å et, par conséquent, en accord avec ce que l'on peut attendre pour les schémas $N=N$ et $N \equiv N$.

Il semble d'ailleurs que, suivant les précédents de Davies, il vaille mieux recourir à la notation des octets et donner les formules suivantes :



Si ces conceptions se présentent comme exactes, il devient possible d'obtenir une idée des proportions relatives des deux formes en étudiant les intensités relatives des bandes près de 1600 et de 2040 cm^{-1} que nous avons admises comme caractéristiques des liaisons $N=N$ et $N \equiv N$.

Azotures de	{	sodium	forme N = N	plus abondante que la forme N $\equiv$ N beaucoup plus abondante.
		cuivre		
		argent		
		mercure		
		thallium		
		plomb	moins.	—

Dans l'azoture de cuivre, par exemple, la forme symétrique l'emporte de beaucoup sur la forme dissymétrique, alors que la proportion se trouve complètement inversée pour le sel de plomb. Si nous comparons ces résultats avec ceux de l'ion N_3^- dans l'acide azothydrique, l'absence de bande vers 6μ permet d'indiquer, en conformité avec les conclusions de Davies, que l'une des formes (la forme dissymétrique) doit exister à peu près exclusivement.

IV. — Théorie des vibrations moléculaires de l'ion N_3^- .

Comparaison des résultats avec ceux de l'oxyde azoteux, obtenus par d'autres auteurs.

Forme symétrique. — Il y a un axe de symétrie sur lequel se trouve un centre de symétrie ($D_{\infty h}$). Les trois vibrations fondamentales ν_1 , ν_2 , ν_3 , la première active seulement dans la diffusion et les deux autres seulement dans l'absorption, donnent lieu à des *harmoniques pairs*, tous interdits dans l'absorption, mais permis dans l'effet Raman (*) et à des *harmoniques impairs*, auxquels, au contraire, correspondent des bandes infrarouges, mais non des raies Raman.

En ce qui concerne les fréquences de combinaison, $n_1\nu_1 + n_2\nu_2$ et $n_1\nu_1 + n_2\nu_3$ sont permises dans l'absorption pour les nombres entiers n_1 ou n_2 impairs et n_1 entier quelconque, et interdits pour n_1 ou n_2 pairs. Les combinaisons $n_1\nu_1 + n_2\nu_3$ sont également permises dans l'absorption pour $n_1 + n_2$ impair et interdites pour $n_1 + n_2$ pair.

D'une manière générale, n_1, n_2, n_3 représentant des nombres entiers, une fréquence de combinaison $n_1\nu_1 + n_2\nu_2 + n_3\nu_3$ n'apparaîtra en absorption que si $n_1 + n_2$ est impair, n_3 pouvant rester quelconque (*).

Forme asymétrique. — Toutes les vibrations fondamentales, tous leurs harmoniques et toutes leurs combinaisons donnent à la fois, des raies Raman et des bandes infrarouges. Si l'on pouvait, comme pour l'oxyde azoteux, déterminer la structure fine des bandes, l'harmonique $2\nu_1$, comme les bandes de combinaison avec $2\nu_2$ ne posséderaient pas de branche Q. Au contraire, les combinaisons avec ν_1 ou $\nu_1 + \nu_2$ ou $\nu_2 + \nu_3$ devraient posséder une branche Q.

Pour la bande ν_1 , comme elle est doublement dégénérée, son plan de vibration ne se trouve pas défini. Comme pour toutes les molécules analogues, il ne suffit pas, dès lors, de se donner le nombre quantique n_1 pour définir l'état de vibration, mais encore un deuxième nombre quantique l , qui représente à $h/2\pi$ près, la grandeur de l'impulsion de rotation (celle-ci se chiffrant par $l h/2\pi$). Pour $n_1 = 0$,

(*) On trouve à ce propos un résultat assez rare que les vibrations fondamentales ν_2 et ν_3 , interdites dans la diffusion, donnent cependant des harmoniques (pairs) permis dans le même phénomène.

(*) On sait que l'on arrive très facilement à ces conclusions en utilisant les produits symboliques. Les éléments de symétrie sont C_{∞} (axe linéaire de la molécule) et I centre de symétrie. Les vibrations se répartissent en quatre classes :

	Symétrie de la vibration par rapport à			Activité de la vibration :		Nombre de vibrations
	C_{∞}	—	I	Raman	Infrarouge	
A_g	s	—	s	p	ia	1
A_u	s	—	as	v	$M_{\parallel}$	1
E_g	e	—	s	dp	ia	0
E_u	e	—	as	v	$M_{\perp}$	1

s : symétrique, as : antisymétrique, e : dégénérée, p : polarisée, dp : dépolarisée, v : interdite, $M_{\parallel}$ et $M_{\perp}$: moment électrique parallèle ou perpendiculaire à l'axe de la molécule, ia : inactive.

Ainsi $2\nu_1$ se traduit par la notation :

s	as
s	as
s	s

La vibration à laquelle on aboutit est ainsi du type A_g (p. ia). De même :

$\nu_1 + \nu_2$ donne	e	as
	s	as
	e	s

du type E_g (dp, ia).

on a $l = 0$; pour $n_1 = 1$, $l = \pm 1$; pour $n_1 = 2$, $l = 0$ ou ± 2 , etc. On indique généralement ce deuxième nombre quantique par un indice et l'on notera ainsi les états énergétiques précédents : 0_0 , 1_1 , 2_0 et 2_2 , etc. Alors, si la dispersion est suffisante, les décompositions dans les niveaux énergétiques doivent se traduire par des séparations en composantes distinctes. Ainsi, la bande fondamentale ν_1 posséderait trois branches Q. correspondant aux passages $0_0 \rightarrow 1_1$, $1_1 \rightarrow 2_0$, $1_1 \rightarrow 2_2$. Malheureusement, avec des corps solides comme les azotures, une analyse poussée reste encore impossible et nous devons nous contenter d'appliquer les combinaisons de fréquences pour expliquer les bandes observées.

En raison de la similitude de leurs spectres, il nous semble intéressant de rapprocher le spectre des azotures de celui de l'oxyde azoteux. Plyler et Barker (15) ont donné une étude détaillée du spectre d'absorption de ce dernier et résolu beaucoup de bandes en structure fine. Ceci permet, d'après ce que nous venons de dire, d'obtenir une confirmation des identifications proposées pour les modes de vibration qui correspondent aux diverses bandes. On admet que l'oxyde azoteux N_2O possède une structure linéaire et dissymétrique, comme la forme moléculaire de N_3^- à laquelle nous le comparons.

TABLEAU DES COMBINAISONS.

N_2O		N_3^-		Attribution
Longueurs d'onde en μ	Fréquences en cm^{-1}	Longueurs d'onde en μ	Fréquences en cm^{-1}	
17,00	$\left\{ \begin{array}{l} 579 \\ 589 \\ 590 \end{array} \right.$	16,4 à 15,6	$\left\{ \begin{array}{l} 610 \text{ à } 640 \end{array} \right.$	ν_1
7,78	1285,4	7,40	~ 1350	ν_1
4,50	2224,1		~ 2040	ν_2
8,60	1167,3		1240 à 1260	2 ν_2
3,90	2564			2 ν_2
2,26	4420,7			2 ν_2
5,30	$\left\{ \begin{array}{l} 1868,0 \\ 1845 \\ 1829 \end{array} \right.$			$\nu_1 + \nu_2$
4,06	$\left\{ \begin{array}{l} 2402,2 \\ 2799,1 \end{array} \right.$			$\nu_1 + 2 \nu_2$
3,57	$\left\{ \begin{array}{l} 2786 \\ 2777 \end{array} \right.$	8,70	2710	$\nu_2 + \nu_2$
2,97	3366,5			2 $\nu_2 + \nu_2$
2,87	3482,2			$\nu_2 + \nu_2$
2,11	4736,0			2 $\nu_2 + \nu_2$

On pourrait tenter de calculer les forces de liaison K_1 et K_2 qui s'exercent entre les atomes d'azote pris deux à deux. Cette opération conduit à des nombres assez différents, suivant les fréquences prises comme point de départ. Il faut aussi remarquer qu'il n'a pas suffi de considérer ces forces de liaison mais encore introduire un coefficient supplémentaire K_c , sans lequel les solutions des équations bien connues reliant K_1 et K_2 à ν_1 et ν_2 et aux masses vibrantes, restent imaginaires pour le modèle à trois masses que nous considérons, dans le cas d'une structure linéaire et dissymétrique. K_c s'introduit par la fonction potentielle $2V$ qui s'écrit en fonction des Δ représentant les déplacements des particules à partir de leurs positions d'équilibre :

$$2V = K_1 \Delta_{11}^2 + K_2 \Delta_{22}^2 + K_c \Delta_{11} \Delta_{22}$$

Or, K_c demeure assez arbitraire, quant à sa valeur numérique, de sorte que le calcul ne nous paraît pas convaincant dans l'état actuel de la question.

En terminant, remarquons la découverte, au cours de travaux récents de deux énergies d'activation dans la pyrolyse de divers azotures par R. Audubert et ses élèves (19). Ce fait se trouve peut-être en liaison, sinon avec la structure linéaire, du moins avec l'existence d'un mélange de deux formes pour la plupart de ces sels.

Nous nous réservons d'étudier les spectres d'absorption infrarouge des borures métalliques B_nM , qui ne sont pas sans analogie de formule avec les azotures N_nM . Il y a peut-être là le moyen d'élucider le problème de la valence du bore dans ces curieux composés.

Conclusion. — La méthode des poudres, appliquée à la détermination des spectres d'absorption infrarouges a, une fois de plus, montré tout son intérêt dans le cas des azotures où il n'était pas possible de dissoudre les substances ni de les fondre sans les décomposer. Si d'autres auteurs sont parvenus, avec de grandes difficultés, à obtenir dans deux cas des cristaux de dimensions suffisantes, nous voyons que ce

travail délicat ne s'imposait pas pour arriver à des résultats intéressants s'étendant à un nombre suffisant de termes.

Nous avons pu mesurer la position de la vibration ν , elle se trouve dans une région qui restait inexplorée pour nos composés, et préciser l'allure de l'absorption dans la région de 6 à 8 μ , où elle était mal connue jusqu'ici. Nous arrivons ainsi à analyser le spectre d'absorption et à montrer que les azotures métalliques se présentent, en réalité, comme formés de deux formes moléculaires en résonance.

Nous avons le plaisir d'adresser à M. le Professeur Jean Cabannes, l'expression de notre gratitude pour ses précieux conseils et pour l'important dispositif expérimental mis à notre disposition.

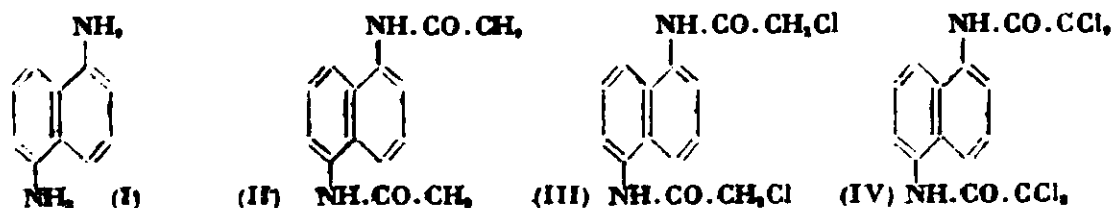
(1) J. THIELE, *Ber.*, 1911, 44, 2524, 3338; E. C. FRANKLIN, *J. am. chem. Soc.*, 1924, 46, 2141, 1934, 56, 568; TURBENTINE J. W., *J. am. chem. Soc.*, 1912, 34, 385, 1914, 36, 28; L. F. AUTENRIETH, *Z. phys. Chem. A.*, 1933, 185, 326; D. MENDELÉEFF, *Ber.*, 1890, 23, 3484; A. W. BROWNE et F. WILCOXON, *J. am. chem. Soc.*, 1926, 48, 683; H. ERLÉNMEYER et M. LEO, *Helv. Chim. Acta*, 1933, 16, 897. — (2) L. PAULING et L. O. BROCKWAY, *J. am. chem. Soc.*, 1937, 59, 13. — (3) E. BERGMANN et W. SCHUTE, *Ber.*, 1932, 19, 389. — (4) L. B. HENDRICKS et L. PAULING, *J. am. chem. Soc.*, 1925, 47, 2917; T. C. SUTTON, *Nature*, 1931, 128, 872. — (5) H. E. ARMSTRONG, *Chem. News*, 1893, 87, 153. — (6) E. BLUM et H. VERLEGER, *Phys. Z.*, 1937, 38, 776; G. HERZBERG, E. PATAT et H. VERLEGER *Z. Elektrochem.*, 1935, 41, 522. — (7) W. EYSTER, *J. chem. Phys.*, 1940, 8, 135. — (8) A. LANOSETH, J. R. NIELSEN, J. U. SØRENSEN, *Z. phys. Chem.*, 1934, B, 27, 100. — (9) W. ENGLER et K. W. F. KOHLRAUSCH, *Z. phys. Chem.*, 1936, B, 84, 212. — (10) A. K. ÅNGSTRÖM, *Z. phys. Chem.*, 1913, 88, 525. — (11) W. E. GARNER et A. S. GOMM, *J. chem. Soc. London*, 1931, p. 2123. — (12) A. DAHME, *Z. für Astrophys.*, 1935, 11, 93. — (13) A. H. BUSWELL, G. W. Mc MILLAN, W. H. RODEBUSH et E. T. WALL, *J. am. chem. Soc.*, 1939, 61, 2809. — (14) W. M. DAVIES, *Trans. Faraday Soc.*, 1939, 34, 1184. — (15) G. G. B. M. SUTHERLAND et W. G. PENNEY, *Proc. roy. Soc.*, 1936, A, 158, 854. — (16) J. LECOMTE, *Cahiers de physique*, 1943, n° 17, 1. — (17) J. LECOMTE et P. LAMBERT, *Comptes rendus*, 1929, 189, 155; *Ann. Phys.*, 1932, 18, 381; 1938, 18, 503; *Public. sci. et tech. Ministère de l'Air*, 1933, n° 24; 1939, n° 148, Paris, Gauthier-Villars. — J. LECOMTE, *Comptes rendus*, 1983, 198, 1001. — (18) E. K. PLYMAN et E. F. BARKER, *Phys. Rev.*, 1981, 88, 1827. — (19) M. BONNEMAY, *Thèse de Doctorat*, Paris, 18 mai 1943; R. AUDUBERT, *Comptes rendus*, 1938, 266, 748; E. T. VERDISA, *Thèse de Doctorat*, Paris, 22 juin 1943.

(Laboratoire de Recherches physiques
de la Sorbonne.)

N° 75. — Dérivés N.N'-diacylés de diamines aromatiques; une contribution au problème de la caractérisation des acides gras; par BUU-HOI (30.344).

Dans le présent mémoire, l'auteur décrit la préparation d'une série de dérivés diacylés de la 1.5-naphtylène-diamine, des méta- et para-phénylène-diamines et de la benzidine, et indique l'intérêt que présentent ces substances pour l'identification des acides gras. La question de la variation du point de fusion en fonction de la constitution est abordée; en fin, l'assertion de certains auteurs selon laquelle la N.N'-diacétyl-1.5 naphtylène-diamine serait douée de violentes propriétés agressives vis-à-vis de la peau est réfutée.

Si l'acydilation des monoamines aromatiques est une des opérations les plus courantes de la chimie organique, les amides substituées correspondant aux polyamines de la même série sont encore peu étudiées jusqu'ici. Seule l'acydilation des ortho-phénylène-diamines (1) a été bien étudiée par différents auteurs en raison des possibilités de cyclisation que présentent les dérivés acylés correspondants (transformation des N.N'-diacyl-ortho-phénylène-diamines en alcoyl-benzimidazols (2)). Quelques N.N'-diacyl-paraphénylène-diamines ont été obtenues par De' Conno (3) en chauffant en tubes scellés à haute température la paraphénylène diamine avec divers acides gras à longue chaîne (acides myristique, palmitique, stéarique, oléique et érucique). Cet auteur avait déjà constaté la grande stabilité de ces dérivés, qui se laissent distiller sans décomposition sous pression réduite. En ce qui concerne la 1.5-naphtylène-diamine (I), Fr. Kunckell et H. Schneider (4) en ont préparé le dérivé N.N'-diacétylé (II). Les observations faites par les auteurs précités méritent qu'on s'y attarde quelque peu : par dissolution de la diamine (I)



dans du benzène et addition d'anhydride acétique, ces savants ont obtenu un précipité blanc verdâtre, granuleux, fondant au-dessus de 360° et se formant avec

un rendement très faible, et dont la constitution correspond à la formule (II). Ce composé, aux dires de Kunckell et Schneider, serait doué des propriétés irritantes considérables vis-à-vis de la peau : le simple contact déclencherait des démangeaisons persistantes et intolérables; il suffirait de serrer la main à quelqu'un avec sa propre main infectée pour transmettre ces accidents violents. Schneider, qui, au cours de la préparation de ce corps, avait mis sa main au contact de la liqueur benzénique, se lava aussitôt au benzène, à l'alcool, au savon et enfin à la pierre ponce. Malgré toutes ces précautions, il eut à souffrir de démangeaisons locales dans la nuit, démangeaisons qui s'étendirent sur tout le corps au cours des jours suivants (8 jours), empêchant tout sommeil, l'état normal n'ayant été rétabli que deux semaines après l'accident et grâce à l'emploi de pommade à l'ichtyol et à l'oxyde de zinc. Selon Kunckell et Schneider, ces propriétés agressives seraient spécifiques de la molécule (II), car ni l'amine libre (I) ni les autres diacétyl-naphtylène-diamines ne les possèdent. Le fait qu'une combinaison telle que (II) puisse présenter de pareilles propriétés physiologiques m'a paru inexplicable et m'a incité à reprendre les expériences de Kunckell et Schneider. J'ai préparé à nouveau (II) avec des rendements quantitatifs en faisant agir le chlorure d'acétyle sur la 1.5-naphtylène-diamine au sein de la pyridine : on obtient ainsi un corps qui ne possède aucune propriété agressive vis-à-vis de la peau, même par frottement avec la substance pure. Je me suis alors demandé si, dans la préparation selon Kunckell et Schneider, il ne s'était pas formé une impureté à laquelle sont redevables les propriétés physiologiques mentionnées. J'ai alors synthétisé (II) selon la technique employée par ces auteurs, et j'ai toujours obtenu des produits inactifs. Il restait à supposer que, dans l'anhydride acétique utilisé par ces auteurs, il existait des impuretés chlorées qui auraient pu réagir sur la diamine en donnant des produits agressifs. J'ai alors préparé la N.N'-bis-chloracétyl-1.5-naphtylène-diamine (III) et la N.N'-bis-trichloracétyl-1.5-naphtylène-diamine (IV), par la technique à la pyridine : les produits obtenus se sont montrés également inactifs. Il ne reste donc plus qu'à rayer de la littérature chimique l'assertion de Kunckell et Schneider.

La facilité avec laquelle la 1.5-naphtylène-diamine se combine à 2 molécules de chlorure d'acide en présence de pyridine m'a alors incité à préparer toute la série des N.N'-diacyl-1.5-naphtylène-diamines correspondant à la série des acides gras normaux courants, afin d'observer leurs propriétés physiques (surtout le point de fusion), et d'apporter si possible une contribution au problème de la caractérisation des acides gras (problème qui est loin d'être résolu dans tous les cas). On sait en effet, que, très souvent, il est nécessaire pour caractériser un acide gras donné, de le transformer en un dérivé à point de fusion plus élevé et possédant une plus grande tendance à la cristallisation; on a par exemple recours à la transformation en amide, en anilide, en bromoanilides, en ester phénacylique ou bromophénacyliques. Dans certains cas difficiles (exemple des acides arylstéariques), on est obligé de recourir à la transformation en xénylamides (amides du 4-amino-diphényle) ou en dérivés thiouréiques (5); parfois, on utilise la réaction benzimidazolique avec l'ortho-phénylène-diamine (6). Mais même avec tous ces artifices, il arrive encore très souvent qu'on ne puisse pas obtenir un dérivé d'acide gras (surtout d'acide gras polyramifié) fondant assez haut et cristallisant assez bien. En combinant les chlorures de toute une série d'acides gras (ramifiés ou non) avec (I), j'ai pu constater qu'on obtenait ainsi, avec des rendements presque toujours théoriques, des dérivés N.N'-diacylés doués d'une faculté de cristallisation remarquable et d'un point de fusion élevé. Une autre raison pour laquelle je préconise ma méthode pour la caractérisation des acides gras est que les diamides ainsi obtenues diffèrent tout à fait nettement les unes des autres en ce qui concerne le point de fusion, lequel obéit en outre à des règles intéressantes. C'est ainsi par exemple que :

1° Les dérivés des acides gras porteurs d'une chaîne latérale dissymétrique fondent beaucoup plus bas que ceux des acides gras à chaîne linéaire correspondants;

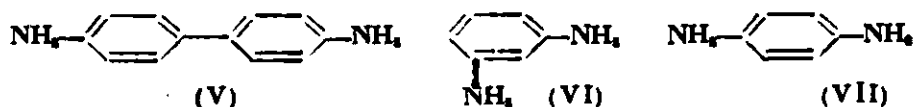
2° Les dérivés des acides gras à doubles liaisons fondent plus bas que ceux des acides saturés correspondants;

3° Les dérivés des acides gras ramifiés mais de structure symétrique (par exemple les acides pivalique isovalérienique ou diéthylacétique) fondent beaucoup plus haut que ceux des acides isomères à chaîne normale;

4° Lorsque l'on considère la série des acides gras normaux à nombre d'atomes de carbone pair on constate que la température de fusion des dérivés avec la 1.5-naphtylène-diamine est une fonction linéaire décroissante du nombre de C dans l'intervalle : acide laurique (C¹²) acide stéarique (C¹⁸). Une conséquence intéressante de ces observations est que, très vraisemblablement, l'acide cérotique naturel dit « pur » ne l'est pas (point de fusion particulièrement bas du dérivé avec (I)) et doit être constitué par un mélange de plusieurs variétés « homéomorphes » dans le sens d'Urbain et Bonot (7). Enfin, constatons en outre que, du dérivé de l'acide butyrique à celui de l'acide octanoïque, la variation du point de fusion est également sensiblement linéaire. A l'exception du premier terme (II), tous les produits ainsi préparés n'ont pas encore été mentionnés dans la littérature (le seul corps analogue est la

N.N'-[naphtylène-1.5]-diphthalimide que Wanag (8) a préparé au moyen de l'anhydride phthalique); traités par l'acide sulfurique pur, ils sont susceptibles de conduire à des dérivés sulfonés plus ou moins moussants ou mouillants.

Je me suis demandé ensuite si les diamides des acides gras avec d'autres diamines aromatiques ne pouvaient pas également servir à des fins d'identification. Je me suis adressé à la benzidine (V), à la métaphénylène-diamine (VI), et à la para-



phénylène-diamine (VII) (les dérivés de l'ortho-phénylène-diamine, étant susceptibles d'être convertis en benzimidazoles, feront l'objet d'un autre travail). J'ai constaté que les trois diamines en question fournissent bien de façon aisée les diamides correspondants par la méthode à la pyridine et aux chlorures d'acides (ou aux anhydrides), mais que les dérivés de la benzidine fondent très mal en se décomposant le plus souvent au préalable, et que ceux de la méta-phénylène-diamine sont trop solubles et fondent trop bas pour qu'on puisse s'en servir à des fins analytiques (il n'y a pas en outre de régularités observables dans l'un et l'autre des cas) en ce qui concerne les valeurs des points de fusion). Par contre, la para-phénylène-diamine ne présente pas ces inconvénients, et fournit des résultats aussi intéressants que ceux obtenus plus haut avec la 1.5-naphtylène-diamine. Ici encore, la valeur anormalement faible du point de fusion de la diamide cérotique, correspondante constitue un argument en faveur de la nature complexe de l'acide cérotique.

En conclusion, on constate que les produits de condensation des chlorures d'acides gras avec la 1.5-naphtylène-diamine et la para-phénylène-diamine en présence de pyridine constituent d'excellents instruments pour la caractérisation des acides correspondants. Les dérivés de (VII) fondant plus bas que ceux de (I), on a ainsi une certaine latitude dans le choix de l'une ou de l'autre des deux diamines. Rappelons pour terminer que, dans la littérature, on ne trouve sur les diamides de la para-phénylène-diamine que des indications assez incomplètes (à part le dérivé N.N'-diacétylé étudié par Biedermann et Ledoux (9), puis par Troeger et Westerkamp (10): seul le brevet anglais 393.966 (11) signale, en accord avec les travaux de De'Conno déjà cités plus haut, qu'on peut obtenir des amides par traitement de (VII) avec des acides gras, naphténiques ou résiniques, sans donner toutefois de détails sur les produits ainsi obtenus. Le brevet américain 1.475.477 (12) déclare également obtenir à partir de (VII) et de (V) des amides avec les acides gras à haut poids moléculaire (les acides mentionnés sont à peu près les mêmes que ceux indiqués par De'Conno, ainsi d'ailleurs que la technique de synthèse), sans indiquer non plus aucun détail sur ces amides. Seules, les recherches de Brogan (13) ont porté sur une série assez complète de diacyl-paraphénylène-diamines.

La conclusion générale que je crois pouvoir tirer de mon travail est que l'on a souvent intérêt à faire appel à la 1.5-naphtylène-diamine et à la para-phénylène-diamine pour caractériser les acides gras, et d'autre part, qu'en aucun cas, les diamides obtenues ne présentent de propriétés agressives vis-à-vis de la peau. Enfin, la préparation des dérivés N.N'-diacylés par la méthode à la pyridine donne de bien meilleurs résultats que celle de De'Conno et des brevets indiqués. Cette technique permet d'identifier en quelques minutes un acide gras courant.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Les points de fusion ont été déterminés au bloc de Miquenne.

N.N'-diacétyl-1.5-naphtylène-diamine (II). — On dissout la 1.5-naphtylène-diamine dans la pyridine (au besoin en chauffant légèrement, et en laissant refroidir), et on ajoute goutte à goutte la quantité calculée plus un léger excès de chlorure d'acétyle (ou d'anhydride acétique) en agitant vigoureusement. On traite ensuite par l'acide chlorhydrique dilué, essore le précipité formé, l'épuise à fond par l'eau, puis par l'alcool bouillant. On obtient une poudre incolore, très peu soluble dans les solvants usuels, qu'on recristallise dans l'acide acétique. Ce corps avait été déjà obtenu par Sachs (13) avant Kunckell et Schneider; en accord avec ces auteurs, j'ai trouvé un point de fusion supérieur à 360°. Appliqué sur l'avant-bras, ce corps ne produit aucune irritation.

N.N'-bis-chloracétyl-1.5-naphtylène-diamine (III) $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$. — Se prépare comme ci-dessus au moyen du chlorure de chloracétyle, on obtient des paillettes faiblement colorées en crème, très peu solubles, charbonnant par chauffage sans fondre au-dessous de 350°.

Trouvé 8,5 N Calculé 9,0.

N.N'-bis-trichloracétyl-1.5-naphtylène-diamine (IV) $C_{18}H_8O_2N_2Cl_6$. — On le prépare à partir du chlorure de trichloracétyle; le produit se présente sous la forme de plaques jaune clair, brillantes, extrêmement peu solubles, se décomposant par la chaleur.

Trouvé 5,7 N Calculé 6,2.

N.N'-di-propionyl-1.5-naphtylène-diamine $C_{18}H_{20}O_2N_2$. — S'obtient aussi bien au moyen du chlorure que de l'anhydride propionique; belles aiguilles soyeuses, incolores, sublimables, très peu solubles dans l'alcool, le benzène, un peu solubles dans l'acide acétique, F. 304° (les points de fusion indiqués dans ce travail ne sont pas corrigés).

Trouvé 10,2 N Calculé 10,3.

N.N'-di-butyryl-1.5-naphtylène-diamine $C_{22}H_{26}O_2N_2$. — Poudre microcristalline incolore, sublimables en aiguilles prismatiques, F. 269° (de l'acide acétique) très peu solubles dans l'alcool, le benzène.

Trouvé 9,1 N Calculé 9,4.

N.N'-bis-diéthylacétyl-1.5-naphtylène-diamine $C_{22}H_{28}O_2N_2$. — Obtenu à partir du chlorure de l'acide diéthylacétique; fines aiguilles incolores, brillantes, facilement sublimables, assez solubles dans l'alcool amylique dans lequel on les recristallise; F. 325°.

Trouvé 7,8 N Calculé 7,9.

N.N'-di-isovaléroyl-1.5-naphtylène-diamine $C_{20}H_{22}O_2N_2$. — Fines aiguilles brillantes, se sublimant en petits feuillets très peu solubles dans l'alcool, assez solubles à chaud dans l'acide acétique duquel on les recristallise, F. 303°.

Trouvé 8,6 N Calculé 8,6.

N.N'-bis-triméthylacétyl-1.5-naphtylène-diamine $C_{26}H_{30}O_2N_2$. — Obtenu à partir du chlorure de l'acide pivalique; paillettes incolores, brillantes, peu solubles dans l'alcool (recristallise de l'alcool isoamylique), F. 305°.

Trouvé 8,4 N Calculé 8,6.

N.N'-bis-valéroyl-1.5-naphtylène-diamine $C_{20}H_{22}O_2N_2$. — Fines paillettes incolores, très peu solubles dans l'alcool, légèrement solubles dans l'alcool amylique, F. 267°-268°.

Trouvé 8,4 N Calculé 8,6.

N.N'-di-hexanoyl-1.5-naphtylène-diamine $C_{24}H_{30}O_2N_2$. — Belles aiguilles sublimables, assez solubles dans l'alcool amylique à chaud, peu à froid, F. 253°.

Trouvé 7,9 N Calculé 7,9 N.

N.N'-di-octanoyl-1.5-naphtylène-diamine $C_{28}H_{38}O_2N_2$. — Se présente comme le corps précédent; recristallise de l'alcool amylique bouillant, fond à 237°.

Trouvé 6,6 N Calculé 6,8.

N.N'-di-décanoyl-1.5-naphtylène-diamine $C_{32}H_{46}O_2N_2$. — Aiguilles prismatiques, incolores, assez solubles dans l'alcool amylique bouillant, F. 227°; facilement sublimables.

Trouvé 6,2 N Calculé 6,0.

N.N'-di-lauroyl-1.5-naphtylène-diamine $C_{36}H_{50}O_2N_2$. — Poudre presque incolore, sublimable, assez soluble, dans l'alcool amylique chaud, F. 219°. Produit sulfonable.

Trouvé 5,2 N Calculé 5,3.

N.N'-di-myristinoyl-1.5-naphtylène-diamine $C_{40}H_{58}O_2N_2$. — Se présente tout à fait comme le corps précédent (recristallise de l'alcool amylique), F. 217°. Sulfonable.

Trouvé 4,5 N Calculé 4,8.

N.N'-di-palmitoyl-1.5-naphtylène-diamine $C_{44}H_{66}O_2N_2$. — Cristaux très fins, presque incolores, très peu solubles dans les solvants usuels, un peu soluble dans l'alcool amylique d'où on le recristallise; sublimable, F. 215°.

Trouvé 4,6 N Calculé 4,4.

L'acide palmitique employé a été soigneusement purifié par recristallisations.

N.N'-di-stéaroyl-1.5-naphtylène-diamine $C_{48}H_{70}O_2N_2$. — Cristaux très fins, de

couleur crème atténuée, très peu solubles même dans l'alcool amylique duquel on les recristallise, F. 213°.

Trouvé 4,2 N Calculé 4,0.

L'acide stéarique employé est également purifié par cristallisations.

N.N'-di-céroléoyl-1.5-naphtylène-diamine $C_{42}H_{44}O_2N_2$. — L'acide cérotique utilisé dans cette expérience est l'acide « pur » de Schering-Kahlbaum, fondant à 78°2, et provenant de matières premières naturelles. Le chlorure d'acide, préparé comme les précédents par action du chlorure de thionyle, est un solide cireux, également peu soluble; la diamide se présente sous la forme d'une poudre amorphe sensiblement incolore, très peu soluble dans l'alcool amylique même bouillant (on purifie le produit en extrayant plusieurs fois avec ce solvant), F. 166°.

Trouvé 2,6 N Calculé 2,9.

N.N'-bis-dihydrohydnoecarpoyl-1.5-naphtylène-diamine $C_{42}H_{44}O_2N_2$. — Obtenu à partir du chlorure de l'acide dihydrohydnocarpique pur; poudre incolore, plus soluble que le dérivé palmitique correspondant (de l'alcool amylique), F. 210°.

Trouvé 4,4 N Calculé 4,4.

N.N'-bis-oléoyl-1.5-naphtylène-diamine $C_{44}H_{48}O_2N_2$. — C'est une poudre microcristalline, sensiblement incolore ou très faiblement jaunâtre, cristallisant de l'alcool amylique (dans lequel elle est assez soluble à chaud, contrairement au dérivé stéarique mentionné plus haut) en aiguilles prismatiques, F. 202°.

Trouvé 4,1 N Calculé 4,0.

Ce composé est extrêmement facile à préparer, et constitue l'un des dérivés les mieux caractérisés de l'acide oléique; je le recommande pour la caractérisation de ce dernier.

N.N'-dipropionyl-p-phénylène-diamine $C_{17}H_{19}O_2N_2$. — On dissout la *p*-phénylène-diamine dans un excès de pyridine, et on ajoute goutte à goutte la quantité nécessaire d'anhydride propionique; on traite comme dans les exemples ci-dessus. Fines aiguilles brillantes, incolores, peu solubles dans l'alcool, le benzène, F. 291° (de l'acide acétique glacial).

Trouvé 15,3 N Calculé 15,0.

N.N'-dibutyryl-p-phénylène-diamine $C_{21}H_{25}O_2N_2$. — Aiguilles incolores, brillantes, très solubles dans l'alcool à chaud, F. 229° (de l'alcool dilué).

Trouvé 11,2 N Calculé 11,2.

N.N'-di-isovaléroyl-p-phénylène-diamine $C_{21}H_{25}O_2N_2$. — Fines aiguilles sublimables, solubles dans l'acide acétique, F. 250° (de l'acide acétique dilué). On remarquera le point de fusion élevé des dérivés d'acides impairs (propionique, valérianique), tout comme avec la 1.5-naphtylène-diamine.

Trouvé 10,4 N Calculé 10,1.

N.N'-bis-triméthylacétyl-p-phénylène-diamine $C_{17}H_{21}O_2N_2$. — Aiguilles soyeuses, brillantes, facilement sublimables, peu solubles dans l'alcool, solubles dans l'alcool amylique bouillant, F. 280°.

Trouvé 10,2 N Calculé 10,1.

Remarquer l'exaltation considérable du point de fusion.

N.N'-bis-hexanoyl-p-phénylène-diamine $C_{25}H_{33}O_2N_2$. — Aiguilles soyeuses, incolores, solubles dans l'alcool amylique à chaud, F. 217°.

Trouvé 9,2 N Calculé 9,2.

N.N'-bis-diéthylacétyl-p-phénylène-diamine $C_{17}H_{21}O_2N_2$. — Belles aiguilles brillantes, soyeuses, très peu solubles dans l'alcool, très facilement sublimables, F. 309° (de l'alcool amylique).

Trouvé 9,4 N Calculé 9,2.

Remarquer ici également l'exaltation considérable du point de fusion correspondant à la grande symétrie de la molécule.

N.N'-bis-octanoyl-p-phénylène-diamine $C_{29}H_{37}O_2N_2$. — Aiguilles brillantes, sublimables (de l'alcool amylique), fondant à 208°.

Trouvé 7,5 N Calculé 7,7.

N.N'-bis-décanoyl-p-phénylène-diamine $C_{31}H_{39}O_2N_2$. — Poudre microcristalline incolore, très peu soluble dans le benzène et l'alcool ordinaire, soluble dans l'alcool

amylique chaud, sublimable en belles aiguilles, fondant à 202° avec suintement préalable.

Trouvé 7,7 N Calculé 7,7.

N.N'-bis-lauroyl-p-phénylène-diamine $C_{26}H_{34}O_2N_2$. — Poudre microcristalline incolore F. 192° (de l'alcool amylique) sublimables en aiguilles prismatiques.

Trouvé 5,8 N Calculé 5,9.

N.N'-bis-myristinoyl-p-phénylène-diamine $C_{28}H_{38}O_2N_2$. — Aiguilles sublimables, incolores (de l'alcool amylique), F. 186°.

Trouvé 5,2 N Calculé 5,3.

L'homologue supérieur, la *N.N'-bis-palmitoyl-p-phénylène-diamine*, déjà connue fond à 182° après recristallisation De'Conno indique F. 181°,5. En ce qui concerne la *N.N'-bis-stéaroyl-p-phénylène-diamine*, cet auteur indique F. 179°,5, alors que nous avons trouvé F. 180°.

N.N'-bis-céroléoyl-p-phénylène-diamine $C_{30}H_{40}O_2N_2$. — Poudre amorphe ou microcristalline analogue à celle obtenue avec la naphtylène-diamine; fond à 145° après cristallisation de l'alcool amylique dans lequel elle est peu soluble.

Trouvé 2,9 N Calculé 3,2.

N.N'-bis-dihydrohydnoctapoyl-p-phénylène-diamine $C_{26}H_{34}O_2N_2$. — Aiguilles couleur crème F. 176° (de l'alcool amylique), plus solubles que le dérivé palmitique correspondant.

Trouvé 4,8 N Calculé 4,8.

N.N'-bis-palmitoyl-m-phénylène-diamine $C_{26}H_{34}O_2N_2$. — Se prépare exactement comme pour l'isomère para. Ce sont des aiguilles incolores plus solubles dans l'alcool amylique (dans lequel on le recristallise) que l'isomère para, F. 131°.

Trouvé 4,8 N Calculé 4,8.

N.N'-bis-stéaroyl-m-phénylène-diamine $C_{28}H_{38}O_2N_2$. — Fins cristaux incolores très solubles dans l'alcool amylique à chaud, peu solubles dans les autres solvants usuels, F. 129°.

Trouvé 4,1 N Calculé 4,3.

N.N'-bis-céroléoyl-m-phénylène-diamine $C_{30}H_{40}O_2N_2$. — Poudre amorphe ou microcristalline (de l'alcool amylique où elle est peu soluble), F. 108°.

Trouvé 2,7 N Calculé 3,2.

N.N'-bis-lauroyl-m-phénylène-diamine $C_{26}H_{34}O_2N_2$. — Aiguilles prismatiques faiblement colorées, solubles dans l'alcool amylique, F. 120°.

Trouvé 5,6 N Calculé 5,9.

N.N'-bis-propionyl-m-phénylène-diamine $C_{18}H_{26}O_2N_2$. — Fines aiguilles crème, très solubles dans l'alcool; cristallise de l'alcool méthylique dilué, F. 171°.

Trouvé 15,1 N Calculé 15,0.

N.N'-bis-diéthylacétyl-m-phénylène-diamine $C_{22}H_{30}O_2N_2$. — Aiguilles soyeuses feutrées, grisâtres, solubles dans l'alcool, un peu solubles dans l'eau. F. 168° (de l'alcool dilué).

Trouvé 9,1 N Calculé 9,2.

N.N'-bis-triméthylacétyl-m-phénylène-diamine $C_{24}H_{34}O_2N_2$. — Aiguilles soyeuses, feutrées, très solubles dans l'alcool, F. 192° (de l'alcool dilué).

Trouvé 10,4 N Calculé 10,1.

Remarquer l'exaltation considérable et normal du point de fusion de ce corps ainsi que du précédent par rapport aux points de fusion des dérivés linéaires.

N.N'-bis-dihydrohydnoctapoyl-m-phénylène-diamine $C_{26}H_{34}O_2N_2$. — Fines aiguilles crème, très solubles dans l'alcool amylique chaud, mais peu solubles dans le benzène et l'alcool, F. 103°.

Trouvé 4,5 N Calculé 4,8.

N.N'-bis-propionyl-benzidine $C_{22}H_{26}O_2N_2$. — La préparation est exactement la même que pour les dérivés des 3 amines étudiées plus haut (la benzidine se distingue par sa très grande solubilité dans la pyridine); fins cristaux incolores, peu solubles dans l'alcool, solubles dans l'acide acétique glacial chaud, F. 320°.

Trouvé 9,2 N Calculé 9,4.

Remarquer le point de fusion élevé de ce corps.

N.N'-bis-butyryl-benzidine $C_{22}H_{22}O_2N_2$. — Belles aiguilles prismatiques, incolores, brillantes, sublimables, insolubles dans l'alcool, F. 312° (de l'alcool amylique).

Trouvé 8,4 N Calculé 8,6.

N.N'-bis-isooaléroyl-benzidine $C_{22}H_{22}O_2N_2$. — Aiguilles soyeuses, brillantes, sublimables, F. 309° (de l'acide acétique dans lequel elles sont peu solubles).

Trouvé 8,2 N Calculé 8,0.

N.N'-bis-hexanoyl-benzidine $C_{26}H_{30}O_2N_2$. — Poudre microcristalline couleur crème (de l'alcool amylique) fondant vers 275° avec décomposition et ramollissement préalable.

Trouvé 7,1 N Calculé 7,4.

N.N'-bis-triméthylacétyl-benzidine $C_{22}H_{28}O_2N_2$. — Fins cristaux très peu solubles même dans l'alcool amylique bouillant, sublimables, F. 329°.

Trouvé 8,2 N Calculé 8,0.

N.N'-bis-diéthylacétyl-benzidine $C_{24}H_{30}O_2N_2$. — Belles aiguilles brillantes, soyeuses très peu solubles dans l'alcool, très aisément sublimables, F. 280° (de l'alcool amylique).

Trouvé 7,3 N Calculé 7,4.

N.N'-bis-β-méthyl-nonoyl-benzidine $C_{32}H_{44}O_2N_2$. — Fines aiguilles brillantes (de l'alcool amylique) fondant vers 225°.

Trouvé 5,7 N Calculé 5,7.

N.N'-bis-lauroyl-benzidine $C_{34}H_{46}O_2N_2$. — Poudre crème, se décomposant avec noircissement par chauffage progressif; le point de fusion instantané est de 240° environ (recristallisé de l'alcool amylique).

Trouvé 4,8 N Calculé 5,1.

A mesure que le poids moléculaire de l'acide employé augmente, la détermination des points de fusion devient de plus en plus difficile dans la série de la benzidine.

N.N'-bis-dihydrohydnocarpoyl-benzidine $C_{26}H_{30}O_2N_2$. — Poudre crème fort peu soluble, fondant instantanément vers 223°; se décompose avec noircissement par chauffage progressif.

Trouvé 4,5 N Calculé 4,2.

N.N'-bis-céroyl-benzidine $C_{34}H_{46}O_2N_2$. — Poudre apparemment amorphe, jaunâtre, extrêmement peu soluble dans les solvants ordinaires, fondant à 145° environ.

Trouvé 2,6 N Calculé 3,0.

Comme on le voit aisément, les dérivés de la benzidine et de la *m*-phénylène-diamine sont très peu propres aux fins analytiques en raison de leur point de fusion irrégulier et peu net. Notons que Gilman et Ford (14) avaient déjà également envisagé les dérivés de la benzidine comme moyen d'identification des acides gras supérieurs (laurique, palmitique, stéarique).

- (1) *Chem. Centralbl.*, 1914, 1, 1261. — (2) Voir *Berichte*, 1890, 23, 1876; 1892, 25, 1992. — (3) *Gazzetta*, 1917, 47, 1, 129. — (4) *Chemiker Zeit.*, 1912, 36, 1021. — (5) KIMURA et TANIGUCHI, *J. Soc. chem. Ind. Jap.*, 1939, 42, 234 B. — (6) SEKA et MULLER, *Monatsh. fur Chem.*, 1931, 57, 98. — (7) *Bull.* [5], 1937, 4, 1612. — (8) *Berichte*, 1942, 75, 719. — (9) *Berichte*, 1874, 7, 1531. — (10) *Archiv. der Pharm.*, t. 247, p. 663. — (11) *Chem. Centralbl.*, 1933, 2, 3348. — (12) *Chem. Centralbl.*, 1925, 1, 897. — (13) *J. Chem. Soc.*, (1927), 1381. — (14) *Iowa State Coll. J. Sc.*, 1939, 12, 135.

(École Polytechnique, Paris.
Laboratoire de Chimie organique.)

N° 76. — Sur la structure de l'antipyrine par son spectre Raman pris sous différents états physiques ;
par F. J. TABOURY et L. BOUREAU (17.10.44.)

Dans le but d'étudier par la suite la structure des combinaisons « d'addition moléculaires » de l'antipyrine, nous avons cherché à préciser tout d'abord la structure propre de ce corps. La structure de l'antipyrine est en effet incomplètement connue et deux formules sont encore proposées :

- 1° L'une par Knorr, avec une fonction cétonique ;
- 2° L'autre par Michaelis, sans cette fonction.

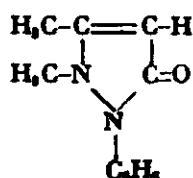
L'étude des spectres Raman de cette substance a permis d'identifier une fonction cétone et de choisir le schéma de Knorr. L'identification de cette fonction est délicate, car la raie correspondante a une fréquence très basse. Nous avons dû avoir recours à certaines propriétés générales des raies cétoniques pour la distinguer d'une raie de double liaison carbonée.

I. — Position du problème.

L'antipyrine se présente en lamelles ou en prismes clinorhombiques incolores, inodores, de saveur légèrement amère, et fondant à 114°. Elle est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, peu soluble dans le chloroforme et dans l'éther. Sa formule brute est $C_{11}H_{11}N_2O$, et son poids moléculaire, que nous avons vérifié par cryométrie et ébulliométrie, est de 188.

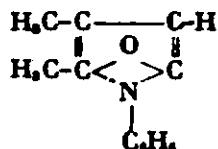
L'antipyrine a été découverte, par Knorr (1), en 1883, en faisant réagir l'iodure de méthyle sur le produit de condensation de la phénylhydrazine avec l'éther acétylacétique.

La constitution chimique de ce composé ne fut connue qu'en 1887, époque à laquelle Knorr (2) la rattacha au noyau pyrazolique. Il désigna l'antipyrine sous le nom chimique de : phényl-(1) diméthyl-(2) (3)-pyrazolone et lui attribua la formule suivante :



Formule de Knorr.

La formule de Knorr est celle qui est généralement adoptée, mais elle est encore discutée. En 1902, Michaelis (3) en a proposé une autre pour rendre compte de l'instabilité de certains composés de l'antipyrine :



Formule de Michaelis.

La discussion n'est pas close, mais quelle que soit la formule adoptée, il est bien établi que l'antipyrine se rattache au noyau du pyrazole. L'étude des spectres Raman de l'antipyrine considérée sous différents états physiques, et comme nous le verrons plus loin, celle de ses associations moléculaires, permettent d'apporter une preuve en faveur du schéma de Knorr.

II. — Discussion des spectres.

L'antipyrine contient dans sa molécule deux radicaux méthyles, un radical phényle et une double liaison carbonée quelle que soit la formule adoptée. Nous devons donc retrouver dans le spectre de ce corps des raies attribuables à ces groupements d'atomes et à ce mode de liaison.

Par contre la formule de Knorr seule comporte une fonction cétone dont la recherche nous permettra de choisir. Ceci nous sera possible par l'étude des spectres Raman du corps pris sous différents états physiques. L'évolution du spectre nous permettra d'identifier les raies correspondant à cette fonction.

1° *Spectre de l'antipyrine solide.* — L'antipyrine cristallise facilement en prismes transparents et assez gros pour être traités très facilement par la méthode des *filtres complémentaires* d'Ananthakrishnan (4), (5), (6). Dans les spectres Raman ainsi obtenus, (6), (7), on peut assez facilement identifier un grand nombre de fréquences qui ont pour origine les vibrations des radicaux :



et celles du noyau pyrazolique. Le radical C_6H_5- est particulièrement remarquable à ce point de vue, il possède un spectre bien défini quelle que soit la nature de la partie d'une molécule qui lui est fixée.

Dans le tableau I on trouve le spectre de l'antipyrine cristallisée (poudre), et dans le tableau II on trouve les spectres des radicaux : celui du radical *phényle* (noyau benzénique monosubstitué) (Cf. Kohlrausch S. R. E., T. I, p. 225); celui du radical *méthyle* (cf. Kohlrausch S. R. E. et les spectres de la diméthylaniline, du diméthylpyrazole, du triméthylpyrazole, etc...), et celui que l'on doit attribuer au *noyau pyrazolique* par comparaison avec les spectres du pyrazole, du diméthylpyrazole et du triméthylpyrazole.

Les raies correspondant aux doubles liaisons carbonées et aux doubles liaisons carbone-oxygène se trouvent dans la région 1550 à 1700 cm^{-1} . Une discussion complémentaire va nous permettre de les classer en précisant la structure de l'antipyrine.

Les fréquences observées dans cette région sont les suivantes :

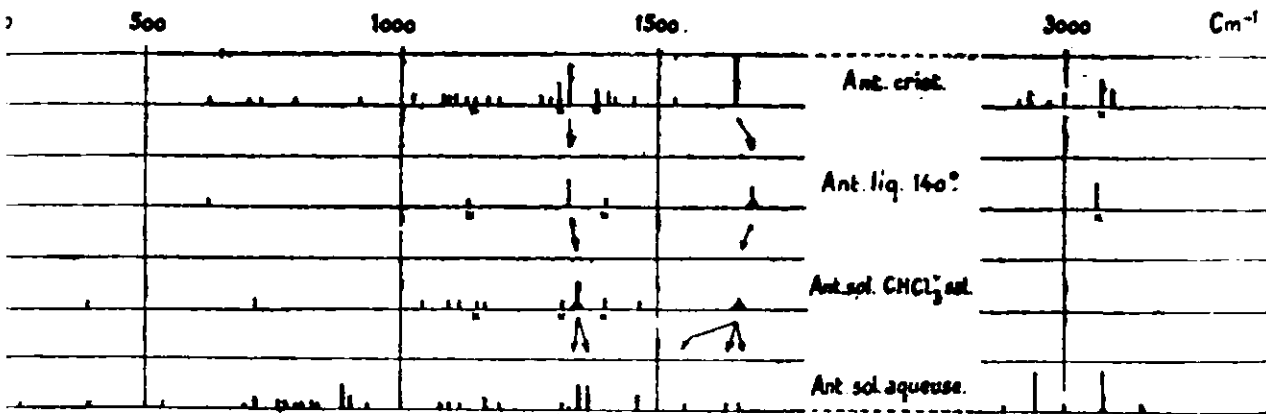
1581 (1)	1593 (10)	1658 (10)
----------	-----------	-----------

Les deux premières sont attribuables sans hésitation aux doubles liaisons du noyau benzénique, la dernière doit être attribuable d'après les deux formules de structure, soit à une double liaison cétonique, soit à une double liaison carbonée. Nous allons voir qu'elle présente les caractères essentiels des raies cétoniques et qu'elle déce la présence d'une telle fonction, permettant le choix de la formule de Knorr entre les deux formules proposées.

Ces caractères, qui sont constitués par les modifications subies par les raies cétoniques aux changements d'états physiques en général, se retrouvent intégralement ici.

La double liaison carbonée du noyau pyrazolique ne semble pas donner de fréquences distinctes de celles du noyau benzénique.

2° *Spectre de l'antipyrine liquide*. — La substance a été placée sous vide, en tube scellé, et amenée à fusion dans une étuve à air, chauffée électriquement. En maintenant le vide au-dessus du liquide, on évitait une oxydation et un jaunissement rapide qui aurait empêché l'obtention du spectre.



Spectres Raman de l'Antipyrine sous différents états.

Les raies de $-C_6H_5$ sont supprimées. — Celles du noyau Pyrazolique soulignées x.

Dans ce spectre, donné dans le tableau I, on attribue aisément un certain nombre de raies au noyau benzénique monosubstitué, ce sont celles qui, à quelques cm^{-1} près seulement, appartiennent à la liste du tableau II.

En raisonnant comme dans le cas de l'antipyrine solide, la fréquence $1687 \pm 10(3)$ peut être attribuée à une double liaison carbonée, ou à une fonction cétonique. Elle remplace la raie 1658 (10) du solide, elle est plus large et moins intense.

Si elle était due à la double liaison pyrazolique, le changement de fréquence observé serait l'indice d'un changement de structure de celle-ci à la fusion dont aucun cas semblable n'est connu.

Si au contraire on se rapporte à l'ensemble des spectres des cétones, on remarque que la raie fonctionnelle subit à la fusion simultanément : une diminution d'intensité, un élargissement et une variation de fréquence assez considérable (camphre (8), (benzophénone (6), etc.). Cette propriété doit être très générale car les spectres de toutes les cétones liquides non étudiées à l'état solide ont des raies fonctionnelles particulièrement diffuses, c'est-à-dire de véritables bandes larges d'une vingtaine

de cm^{-1} . Dans le cas qui nous occupe, la raie 1658 (10) du solide devient avec le liquide la bande 1687 ± 10 (3). Il semble donc bien que l'on retrouve là l'accident classique subi à la fusion par une raie carbonyle. On doit donc attribuer à l'existence d'une *fonction cétonique* la raie 1658 (10) du solide et la raie 1687 ± 10 (3) du liquide.

Une étude du *coefficient de dépolarisation* éclaircirait les choses d'une manière définitive, car les raies cétoniques sont polarisées fortement dans les conditions ordinaires, alors qu'il n'en est pas de même des raies des doubles liaisons carbonées.

Il y a lieu de remarquer que la raie 1328 (8) de l'antipyrine solide subit simultanément une légère modification à la liquéfaction : on la retrouve dans le liquide, élargie, déplacée et réduite en intensité : 1333 L (5). L'attribution de cette fréquence n'est pas connue, mais on doit dire qu'elle accompagne en général la raie cétonique (9).

Enfin dans la région 3000 cm^{-1} , on constate une légère modification dans les fréquences dues aux C-H benzéniques. Il ne reste qu'une raie de valeur 3064 (5).

3° *Spectre de l'antipyrine en solutions.* — Le spectre d'une dissolution d'un solide dans un liquide comporte en général en même temps que le spectre du corps dissous celui de la substance dissolvante. Dans l'étude d'un tel spectre, il y a donc lieu d'attribuer certaines raies au solvant et les autres à la substance dissoute. Ce dernier spectre est souvent différent de celui du liquide ou du solide correspondant, tout en conservant ses caractères généraux. Dans le cas qui nous occupe, nous avons choisi deux solvants différents : l'un hydroxylé, l'eau, et l'autre non hydroxylé le chloroforme.

A. — Solution aqueuse saturée.

Aucune raie de l'eau ne semble visible. Le spectre appartient en entier à l'antipyrine et l'on peut y retrouver aisément les raies du noyau benzénique monosubstitué, les fréquences des radicaux méthyles et celles du noyau pyrazolique, avec l'aide de ces spectres donnés dans le tableau II.

La fréquence de la fonction cétonique a disparu pour faire place à un *système de trois raies nouvelles* d'intensités d'ailleurs assez faibles :

1556 (1) 1635 (1) 1658 (2)

De même, la fréquence 1328 (8) de l'antipyrine solide a augmenté de valeur tandis que son intensité a diminué : 1345 (6); il semble d'ailleurs que cette raie se soit en outre démultipliée comme la raie cétonique, si on lui associe une raie nouvelle 1362 (6), qui est, comme l'autre, très large, et inexistante dans le spectre du solide.

B. — Solution chloroformique saturée.

Parmi les raies du spectre, appartiennent au chloroforme celles dont les fréquences sont les suivantes :

364 (10) 689 (7) 757 ± 5 (5)

Les raies du noyau benzénique monosubstitué et celles du noyau pyrazolique sont faciles à identifier.

Quant à la raie du carbonyle il semble qu'elle se soit élargie tout en diminuant d'intensité. De la valeur 1658 (10) dans le solide, sa fréquence passe à la valeur 1659 ± 10 (3) dans la solution chloroformique.

La raie 1328 (8) de l'antipyrine solide subit un accident semblable, mais avec une augmentation de fréquence plus sensible. Elle prend pour valeur 1341 ± 10 (6).

III. — Conclusions.

De l'étude des spectres de l'antipyrine solide, fondue et en solution dans des solvants hydroxylés et non hydroxylés, il résulte que :

1° Le spectre, en apparence compliqué, de l'antipyrine se trouve assez facile à analyser après extraction des spectres partiels de certains radicaux.

Les raies correspondant au radical phényle forment un groupe bien défini. Le spectre caractéristique de ce radical semble être bien indépendant de la molécule à laquelle il appartient. A la suite de nombreux pointés, on a relevé le spectre moyen donné dans le tableau II.

De même, on retrouve assez aisément quelques raies caractérisant la présence d'un noyau pyrazolique et de radicaux méthyles. Les spectres correspondants sont groupés dans le tableau II;

2° La molécule contient une fonction cétonique identifiable par la présence

d'une raie possédant les caractères principaux des raies cétoniques, malgré une valeur assez basse de la fréquence.

Dans la figure 1, nous avons construit les spectres « en fréquences », après avoir supprimé les raies phényliques pour alléger l'ensemble. On remarque clairement que :

a) Dans l'antipyrine fondue, la fréquence augmente pour la raie cétonique, en même temps qu'elle s'élargit et qu'elle diminue d'intensité. C'est là une modification classique pour toutes les cétones à la suite de la liquéfaction;

b) En solution aqueuse, cette même raie se démultiplie et son intensité diminue beaucoup;

c) En solution chloroformique, elle ne se décompose pas, mais elle s'élargit et son intensité baisse; c'est là aussi une altération classique du passage des cétones en solution dans les solvants non hydroxylés (8);

d) La raie 1328 du spectre de l'antipyrine solide dont l'attribution n'a pas encore été faite, présente des modifications analogues à celles de la raie 1658 : elle s'élargit dans le liquide, se dédouble en solution aqueuse, s'élargit seulement en solution chloroformique. Cette raie est certainement liée étroitement à la fonction cétonique.

3° Ces divers résultats, qui sont d'ailleurs confirmés par ceux de la note suivante, constituent des arguments en faveur du schéma moléculaire donné par Knorr. Ils serviront à l'étude de la structure des complexes d'addition de l'antipyrine dans lesquels la fonction cétone se couple avec un hydroxyle porté par la molécule associée.

TABLEAU I.

Les fréquences sont données en cm^{-1} par le premier nombre.
L'intensité, cotée de 0 à 10, est fournie par le deuxième nombre.
L'excitation est précisée dans chaque cas.
Les raies du radical phényl sont en italique.

Antipyrine. Poudre cristalline.

589 (e-k); (3); 611 (e-k) (1); 621 (e) (1); 640 (e-k) (1); 704 (e) (1); 730 (e-k) (1); 740 (e-k) (2); 793 (e) (1); 854 (e-k) (3); 923 (e) (1); 991 (e-k) (2); 1009 (e-k) (5); 1029 (e-k) (2); 1058 (e-k) (3); 1085 (e-k) (2); 1092 (e) (1); 1106 (e-k) (2); 1128 (e) (1); 1143 (e-k) (1); 1158 (e-k) (1); 1176 (e) (1); 1192 (e-k) (1); 1235 (e-k) (3); 1272 (e-k) (2); 1296 (e) (1); 1310 (e-k) (4); 1328 (e-k) (8); 1382 (e-k) (3); 1404 (e-k) (3); 1423 (e-k) (2); 1452 (e-k) (1); 1493 (e-k) (1); 1531 (e-k) (1); 1581 (e-k) (1); 1593 (e-k) (10); 1658 (e-k) (10); 2915 (k) (2); 2934 (k) (4); 2971 (k) (1); 3001 (k) (3); 3023 (k) (1); 3043 (k) (1); 3078 (k) (7); 3095 (k) (4).

Antipyrine fondue.

587 (e-k) (4); 606 (e-k) (2); 620 (e-k) (2); 723 (e-k) (2) L; 858 (e-k) (3); 984 (e-k) (4); 1003 (e-k) (6) L; 1053 (e-k) (2); 1136 (e) (1); 1173 (e-k) (1); 1225 (e) (1); 1333 (e-k) (5) L; 1400 (k) (2); 1595 (e-k) (10); 1687 (e) (3) L ± 10 ; 3064 (k) (5).

Antipyrine en solution aqueuse saturée.

259 (e) (1); 386 (e) (1); 532 (e) (1); 692 (e-k) (4); 614 (e-k) (5) L ± 10 ; 640 (e-k) (3) ± 5 ; 695 (e) (1); 708 (e) (3); 730 (e-k) (4); 759 (e) (2) L; 772 (e-k) (2); 789 (e-k) (1); 803 (e-k) (1); 823 (e) (2); 837 (e) (1); 862 (e-k) (5) L; 880 (e) (5); 895 (e) (3); 929 (e) (1); 991 (e-k) (4); 1008 (e-k) (8); 1057 (e) (3); 1070 (k) (1); 1087 (e) (1); 1115 (e-k) (1); 1159 (e-k) (2); 1181 (e-k) (2); 1188 (e-k) (3); 1238 (e-k) (2); 1301 (e-k) (1) L; 1313 (k) (1); 1345 (e) (6) L ± 10 ; 1362 (e-k) (6) L ± 10 ; 1392 (e) (2); 1463 (e-k) (4) L; 1499 (e-k) (4) L; 1556 (e) (1); 1596 (e-k) (10); 1635 (e) (1); 1658 (k) (2); 1873 (k) (2); 2944 (k) (8) L; 2998 (k) (2); 3075 (k) (10) L ± 10 ; 3148 (k) (2).

Antipyrine en solution chloroformique saturée.

364 (e) (10); 389 (e) (2); 584 (e) (4); 613 (e) (6) L ± 5 ; 640 (e) (2); 669 (e) (7); 713 (e) (3); 736 (e) (4); 757 (e) (5) L ± 5 ; 861 (e) (4); 988 (e) (5); 1003 (e) (7); 1038 (e) (2); 1058 (e) (4); 1087 (e) (2); 1108 (e) (1); 1140 (e) (1); 1160 (e) (2); 1185 (e) (2); 1233 (e) (4); 1310 (e) (2); 1341 (e) (6) L ± 10 ; 1347 (e) (2); 1466 (e) (1); 1500 (e) (3); 1597 (e) (10); 1659 (e) (3) L ± 10 .

TABLEAU II.

Spectre caractéristique du radical phényle :



engagé dans une combinaison avec un radical assez lourd simple ou complexe.

589 (3) 611 (3) 640 (3) 732 (1) 845 (3) 858 (4) 989 (5) 1010 (4) 1062 (3) 1164 (3)
1180 (3) 1232 (2) 1276 (1) 1496 (2) 1596 (7) 3023 (1) 3043 (1)

N. B. — Les fréquences observées oscillent autour des valeurs précédentes avec des écarts pouvant atteindre de 5 à 10 unités cm^{-1} .

Spectre caractéristique du radical méthyle :

1423 (2) 1452 (1) 2934 (4) 3001 (3)

Spectre caractéristique du noyau pyrazolique (probable) :

1143 (1) 1310 (4) 1382 (3) 3078 (7)

(1) KNORR, *Ber.*, 1883, 16, 2597; *Ber.*, 1884, 17, 545; *Ber.*, 1884, 17, 2038. — (2) KNORR, *Lieb. Ann.*, 1887, 288, 160. — (3) MICHAELIS, *Lieb. Ann.*, 1902, 280, 1. — (4) ANANTHAKRISHNAN, *Curr. Sci.*, 1930, 5, 131-132. — (5) CANALS et PEYROT, X^e Congrès Int. Chim. Rome, 1938. — (6) F. J. TABOURY, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 1394-1399; *Bull. Soc. Chim.*, 1943, 10, 205-219. — (7) F. J. TABOURY, *C. R.*, 1942, 19, 764. — (8) ANAND et NARAIN, *C. R.*, 1942, 18, 159-165. — (9) BONINO, MANZONI et ANSIDEI, *Ric. Sci. lec. Ec. Naz.*, 1937, 8 II, 348-357; 1938, 8 II, 470-472.

N° 77. — Contribution à l'étude de la liaison par « pont d'hydrogène ».
Spectres Raman et structure des associations moléculaires de l'antipyrine;
 par F. J. TABOURY et L. BOUREAU (17.10.44.)

L'antipyrine est susceptible de donner de très nombreuses combinaisons, dites « d'addition moléculaires », avec un grand nombre de substances. Nous avons étudié par effet Raman la structure des principaux représentants de ces combinaisons. Ces substances étant solides, ont nécessité l'emploi de la méthode des « filtres complémentaires ».

Parmi ces combinaisons, celles que donne l'antipyrine avec des molécules portant au moins un atome d'hydrogène ionisable, semblent posséder une liaison intermoléculaire par « pont d'hydrogène ». Nous avons montré que la fonction cétonique de l'antipyrine entre en jeu dans le pont. La raie fonctionnelle cétonique subit dans la combinaison des transformations semblables à celles que l'un de nous a signalées dans des cas analogues.

Il est possible en outre de généraliser la notion de « pont d'hydrogène » jusqu'à celle de « pont ionique » suivant une hypothèse de Pfeiffer : un ion hydrogène peut être remplacé ainsi par un ion métallique. Dans les combinaisons de ce type, d'ailleurs ionisables en ions complexes de Werner, on observe les modifications déjà signalées pour la raie cétonique.

I. — Position du problème.

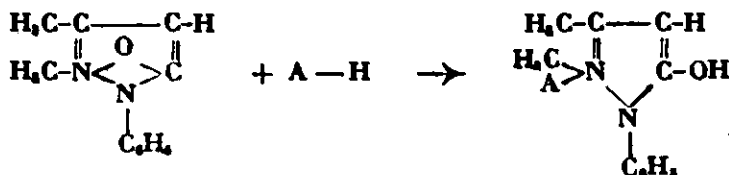
Dans le traité de Pharmacie chimique de MM. Lebeau et Courtois on lit : « En présence des acides l'antipyrine agit comme une base faible monovalente, en donnant des sels relativement peu stables. »

Or, d'après M. Paulin (1), qui a fait une étude spéciale de ces substances, il y a lieu de remarquer que « les composés donnés par les acides sont de simples composés d'addition, formés sans élimination d'eau ».

Ces composés que forment les acides avec l'antipyrine ne sont pas des « sels », mais des « associations moléculaires ». On peut donc difficilement parler, sans précautions, des propriétés basiques de l'antipyrine d'autant plus qu'elle « donne des sels aussi bien avec les bases qu'avec les acides ». (Swarts, *Cours de Chimie organique.*)

La structure de ces complexes d'addition, d'ailleurs très nombreux, a fait l'objet de multiples recherches :

1° Si l'on se reporte à l'analyse de la question développée dans Beilsteins, *Handbuch der Organischen Chemie*, Hetero 2-N-mono-oxo-verbindungen $\text{C}_8\text{H}_8\text{ON}$, syst. Nr. 3561, on constate qu'elles aboutissent à la structure hypothétique suivante dans le cas de la fixation d'un corps acide de formule A-H :



un seul azote étant pentavalent. Il y aurait ouverture du pont de la formule de Michaelis qui n'a été créé que pour expliquer ce fait. On a aussi pensé faire intervenir les deux atomes d'azote (Paulin) (1), mais on a pas réussi de cette manière à rendre compte du nombre des dérivés connus;

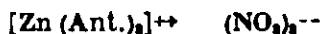
2° On a aussi pensé faire intervenir les doubles liaisons de carbone à carbone, ou de carbone à azote sans succès;

3° Nous verrons enfin qu'il faut rejeter aussi l'hypothèse d'une structure du type « ozonium » proposée dans des cas analogues par Tchelinzoff et Kuznezoff (2),

et envisager une fixation par « *liaison d'hydrogène* », dont on a ainsi un *nouveau moyen d'étude*.

L'antipyrine donne, par simple addition, avec certaines molécules, des composés très nombreux qui sont actuellement bien identifiés (1), (3), (4), (5)... Elle s'unit en effet au phénol ordinaire, aux naphthols, aux diphénols dérivés du benzène, aux acides chlorhydrique, phosphorique, acétique, monochloracétique, trichloracétique, benzoïque, salicylique, orthophtalique, à l'hydrate de chloral... Le tableau I donne une récapitulation des principaux composés d'addition fournis par l'antipyrine avec des corps organiques et minéraux.

On a d'autre part identifié des ions complexes, au sens de Werner, dans lesquels l'antipyrine se fixe à l'ion métallique centre de l'ion, tel que (4) :



Tous ces complexes sont en général bien cristallisés. Leur étude n'avait été faite jusqu'ici que par analyse thermique et thermochimique (3), (5), (2)... L'un de nous, en collaboration avec M. Gray (7), en a entrepris l'étude avec l'aide des rayons X (spectres de poudres). Nous nous sommes proposés ici d'en poursuivre l'étude avec l'aide des spectres Raman. La première méthode fournit de bons moyens d'identification des phases, tandis que la dernière donne des précisions sur la structure moléculaire de celles-ci. Nous avons effectué l'étude de ces composés sous deux états :

1° *Cristallin* (poudre) avec la méthode des filtres complémentaires d'Ananthakrishnan (8), (9), (10);

2° *Liquide*, par fusion sous vide à l'abri de l'air, toutes les fois que cela était possible. Nous avons choisi les combinaisons avec les principaux représentants des phénols, diphénols..., avec l'acide chlorhydrique et avec certains ions métalliques.

II. — Préparation et description des complexes d'addition.

L'antipyrine s'unit au *phénol* pour donner une combinaison équimoléculaire que nous désignerons par : ant. (1)-ph. (1). Pour l'obtenir nous avons fait évaporer une solution alcoolique d'antipyrine et de phénol contenant un dixième de molécule-gramme de chacun de ces corps : soit 18,8 g d'antipyrine et 9,4 g de phénol pur. La solution non saturée par rapport aux constituants et à la combinaison est mise à évaporer dans un courant d'air devant l'ouverture étroite d'une cheminée à fort tirage. Le volume diminue, le liquide devient rouge et se sépare en deux couches. On remédie à cet inconvénient, qui gêne la cristallisation, en agitant souvent. Après cristallisation on sépare les cristaux du liquide par une filtration et une centrifugation très énergique. Pour éviter le bris des cristaux pendant cette dernière opération, on les dispose dans le tube de la centrifugeuse sur quelques épaisseurs de papier-filtre. On sait que pour obtenir de bons spectres de poudres cristallines en effet Raman, il faut que les cristaux ne soient pas trop petits. On prépare ainsi des cristaux incolores, de 2 à 3 mm, qui deviennent rouges par une exposition prolongée à l'air et à la lumière. Ils fondent à 48°5 (Bloc Maquenne).

L'antipyrine et l'hydroquinone forment deux complexes d'addition que nous désignerons par ant (2)-hyd (1) et ant (2)-hyd (3). Préparés par fusion des constituants en proportions convenables, ils sont colorés et microcristallins, par conséquent impropres à l'obtention de spectres Raman. Nous avons alors essayé de les préparer en échantillons gros et transparents en faisant cristalliser des solutions alcooliques contenant les quantités convenables de chacun des corps, soit pour l'un : 18,8 g d'antipyrine, et 5,5 g d'hydroquinone; et pour l'autre : 18,8 g d'antipyrine et 5,5 g d'hydroquinone. Mais nous avons obtenu dans l'un et l'autre cas un seul et même composé :

Ant. (2)-Hyd (1)

en beaux cristaux transparents. Nous n'avons donc ainsi pas pu préparer ant (2) hyd (3). Pour l'obtenir, MM. Taboury et Gray, qui en ont fait depuis l'étude, ont été obligés d'employer un excès d'hydroquinone et de contrôler la nature des phases cristallines obtenues avec l'aide des spectres de rayons X (poudres). L'identité de tous les échantillons que nous avons préparés a été prouvée par celle des points de fusion, 127°; celle de la teneur en azote, 11,5 0/0; et celle des spectres Raman. A la suite de ces difficultés, le spectre Raman que nous avons obtenu pour ant (2)-Hyd (1) se trouve être la moyenne d'un assez grand nombre de mesures faites sur beaucoup de clichés, il doit donc être considéré comme très complet.

L'antipyrine et la *résorcine* fournissent un dérivé d'addition équimoléculaire que nous représenterons par ant (1)-ré (1). Nous avons préparé les cristaux par simple évaporation du mélange des solutions alcooliques contenant respectivement 18,8 g d'antipyrine et 11 g de résorcine. Les premiers cristaux obtenus étant

colorés nous les avons redissous dans l'alcool. La seconde cristallisation nous a donné des cristaux incolores assez gros (4 à 6 mm) fondant à 98°.

Une molécule d'*antipyrine* fixe une molécule d'*acide chlorhydrique*. Pour obtenir cette combinaison, ant (1)-ClH (1), nous avons dissous 18,8 g d'*antipyrine* dans 8,5 cm³ d'une solution d'*acide chlorhydrique* à 22°-23° Beaumé, et en ajoutant quelques cm³ d'eau. Ce mélange aqueux, contenu dans un vase placé dans un courant d'air, a cristallisé au bout de 4 mois en longues aiguilles de couleur jaune-orange. Ces dernières furent redissoutes dans l'alcool, et la nouvelle solution,ensemencée avec les aiguilles de la première cristallisation, a fourni de petits cristaux incolores qui furent essorés par centrifugation. Ils fondent à 53°.

III. — Discussion des spectres Raman.

Dans les spectres des complexes d'addition de l'*antipyrine*, nous devons retrouver l'essentiel du spectre de l'*antipyrine* elle-même et de celui de l'autre corps entrant en jeu dans la formation du complexe. D'autre part, la disparition de certaines raies, les modifications subies par d'autres, nous renseigneront sur les groupements fonctionnels qui entrent en jeu dans le processus d'addition, ainsi que sur la manière dont ils sont liés entre eux.

1° *Spectre de l'antipyrine* (2)-*hydroquinone* (1). — Nous étudierons tout d'abord le complexe qui a donné les spectres les plus complets tant à l'état liquide qu'à l'état solide. Le tableau II en donne les valeurs numériques, le tableau III représente les spectres construits « en fréquences » et encadrés de ceux de l'*antipyrine* sous les deux mêmes états.

On doit remarquer que la molécule contient deux noyaux benzéniques, mais ces deux noyaux ne sont pas identiques. L'un est monosubstitué et appartient à l'*antipyrine*, l'autre est disubstitué en *para* et appartient à l'*hydroquinone*. Cette double substitution lui enlève cette sorte d'autonomie vibratoire que possède l'autre qui n'est fixé que par un point à un ensemble lourd. Il est ainsi difficile de lui attribuer un spectre caractéristique à peu près indépendant de la nature et des masses des radicaux auxquels il est lui-même fixé, ses fréquences caractéristiques sont trop influencées par la nature des substituants.

Notons d'autre part que l'on ne connaît pratiquement rien du spectre de l'*hydroquinone*.

A *Spectre de ant* (2)-*hyd* (1) *solide*. F. 127° C. — En dehors des raies du radical phényle, du noyau pyrazolique et des groupements méthyles, les autres sont assez difficiles à attribuer avec une probabilité suffisante.

Seules les raies 1571 (2), 1620 (2) et 1650 (1) sont dignes d'intérêt, car elles remplacent la raie 1658 (8) de l'*antipyrine* et correspondent à la fonction cétonique, dont la double liaison n'est pas ouverte et qui est engagée dans la liaison intermoléculaire. Il faut noter que, comme d'habitude, les raies 1321 (2) et 1351 (10) correspondent à la raie 1328 (8) de l'*antipyrine*, et que les variations de fréquence sont simultanées pour 1658 (8) et 1328 (8).

B. *Spectre de ant* (2)-*hyd* (1). *Liquide*. — En dehors des considérations générales indiquées précédemment pour les radicaux, il suffit de remarquer pour le liquide la raie du carbonyle qui se trouve à la valeur 1643 (1), différente de celles du composé solide, ainsi que de celles de l'*antipyrine* soit solide, soit liquide.

De plus les raies 1321 (2) et 1351 (10) du solide deviennent 1338 ± 15 (4) avec le composé liquide.

A la *fusion* les raies des constituants n'apparaissant pas, on ne peut pas dire que la combinaison se dissocie par suite de ce changement d'état, comme cela était généralement admis (1), (3). La structure du complexe semble seulement un peu modifiée.

Le tableau suivant résume la question :

Ant. Crit.				1658 (8)	
Ant. Liquide					1687 ± 10 (3)
Ant (2)-Hyd (1) Cr. ...	1571 (2)	1620 (2)		1650 (1)	
Ant (2)-Hyd (1) Liq. à 140°			1645 (1)		

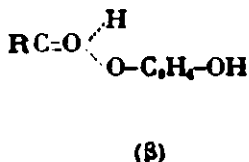
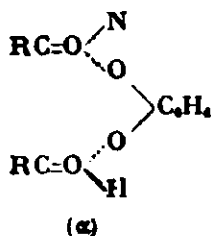
Le complexe d'addition ne semble donc pas dissocié à 140° C., soit 13° au-dessus de son point de fusion, 127°.

C. *Spectres des autres complexes*. — Nous n'entreprendrons pas une analyse détaillée des spectres des autres complexes. Ceux-ci sont groupés dans le tableau II. Les remarques précédentes peuvent être généralisées, à savoir :

a) La fonction cétonique est toujours modifiée par la formation du composé. La double liaison ne semble pas ouverte, entre le carbone et l'oxygène du carbonyle C = O;

b) Le complexe d'addition n'est pas dissocié à la fusion, en ses constituants;

l'autre. Mais ceci ne permet d'expliquer simplement que la formation des complexes des deux premiers types (α) et (β) :



Les auteurs invoquent pour le type (γ) une isomérisation qui paraît assez mystérieuse.

La tétravalence de l'oxygène ne semble pas expliquer d'une manière satisfaisante le mode de liaison intermoléculaire que nous avons à considérer, quoique la fonction cétonique soit en jeu.

D. Pont d'hydrogène. — Différents travaux, qui reposent d'ailleurs en majorité sur des résultats de la spectrographie d'absorption infra-rouge, ont conduit à expliquer certaines associations entre molécules semblables ou dissemblables par l'intermédiaire d'un atome d'hydrogène appartenant à l'une d'entre elles, et susceptible, avant la réaction d'addition et à part, de s'ioniser dans des conditions convenables. C'est ainsi que sont actifs dans ce sens, des atomes d'hydrogène liés à l'oxygène dans des hydroxyles, et non pas des atomes d'hydrogène liés à des atomes de carbone dans des conditions ordinaires.

En infra-rouge on observe aisément les bandes correspondant aux vibrations de l'hydroxyle. Ces bandes subissent des altérations de fréquence, de largeur et d'intensité dans le cas d'une liaison par pont d'hydrogène (15), (16), (17), (18), (19), (20), (21)... Ces altérations sont devenues le critère de présence d'une telle liaison.

L'examen du tableau des molécules capables de s'unir à l'antipyrine montre, ainsi que nous l'avons souligné, que chacune d'elles possède un atome d'hydrogène de cette espèce. On est donc conduit à penser à une liaison par pont d'hydrogène. Nous n'avons pas encore de données spectrales dans l'infra-rouge pour éclairer définitivement ce point de vue, mais des essais sont en cours.

Par contre les données spectrographiques Raman que nous apportons donnent des renseignements précis sur la fonction qui entre en jeu dans la molécule non hydroxylée : soit la *fonction cétone* de l'antipyrine, comme celle de la carvone... Nous apportons donc un nouveau moyen d'investigation d'une telle liaison.

Dans l'hypothèse d'un pont d'hydrogène (15 à 21), un noyau d'hydrogène H^+ , c'est-à-dire un proton, doit servir de pont de liaison entre deux groupements fonctionnels de deux molécules différentes comme d'ailleurs d'une même molécule (cas de la « Chélation »). Ce proton s'affronterait à deux doublets électroniques appartenant l'un à la fonction cétone (oxygène), l'autre à l'atome d'oxygène auquel était fixé au préalable cet atome d'hydrogène dans le cas d'un (OH), par exemple. « L'ion H^+ , constitué par un simple proton sans enveloppe électronique, semble pouvoir être capté par le système électronique d'un ou de plusieurs atomes. » (20), (21). En appliquant ces hypothèses aux combinaisons moléculaires que nous avons étudiées, on attribue donc tout naturellement le rôle fondamental à l'atome d'hydrogène des hydroxyles.

Ceci conduit tout naturellement à une généralisation qui a déjà été proposée par Pfeiffer (6), (15). Non seulement l'atome d'hydrogène peut être pris à autre chose qu'un hydroxyle pourvu qu'il puisse s'ioniser, comme dans le cas de l'acide chlorhydrique, mais encore un *atome métallique* ionisable peut jouer le même rôle que l'atome d'hydrogène.

C'est ce qui a lieu avec la combinaison :



indiquée par Moll van Charante (24).

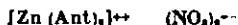
Le rôle de l'atome métallique, ou plutôt de l'ion métallique, semble très général, et conduit au cas des complexes de Werner. Soit, en effet, une association entre le sel A-Me d'une part et l'antipyrine d'autre part :



en solution une ionisation électrolytique se produit, et peut conduire à la formation des ions suivants :



Le cation est un cation complexe de Werner, formé par ionisation partielle du pont qui réalisait auparavant l'ion métallique. On peut donc dénommer ce pont, d'une manière au moins provisoire et très générale, par le terme de « *Pont ionique* ». Ces ions complexes sont connus dans le cas des combinaisons de l'antipyrine avec un très grand nombre de cas. Une étude récente en a été faite par Souchay (4). Nous en avons préparé un, parmi ceux qui cristallisent aisément en cristaux incolores et transparents, dans le but d'en obtenir le spectre Raman :



Nous l'avons préparé par la méthode indiquée par Souchay; cristallisation d'une solution aqueuse contenant les constituants en proportions convenables. Il se présente en cristaux de 2 à 3 mm faciles à étudier.

Dans le spectre de ces cristaux, tableau II, on éliminera d'abord la raie :

1073 (8)

attribuable à l'ion $(\text{NO}_3)^{-}$. Les autres raies sont toutes fournies par l'antipyrine engagée dans le complexe. Nous retiendrons les raies de la région 1600-1700 cm^{-1} qui proviennent de la fonction cétonique :

1543 (2) 1550 (7) 1611 (8) 1653 (4)

Ces fréquences ne peuvent être attribuées encore qu'à cette fonction déformée, ce qui est conforme aux conclusions déjà exposées.

Nous sommes donc maintenant admis à généraliser la notion de « *pont d'hydrogène* », jusqu'à celle de « *pont ionique* » et amenés à déterminer la capacité de fixation d'une fonction cétonique vis-à-vis des atomes d'hydrogène, ou des valences de coordination de Werner. Le tableau IV rend compte de cette analyse dans un certain nombre de cas connus d'une manière certaine. Il semble avec ces données qu'une telle fonction cétonique puisse fixer un ou deux ions H^+ , ou encore une ou deux valences de coordination.

Il y aurait lieu d'étudier systématiquement le nombre des composantes nouvelles de la vibration du groupe $\text{C}=\text{O}$, et leur état de polarisation en fonction du nombre de ponts d'hydrogène fixés sur une même fonction cétonique. Les modes de vibrations doivent être différents dans les deux cas et présenter des caractères constants dans chaque série.

La connaissance des spectres infra-rouge des mêmes substances dans la même région de fréquences, permettra par comparaison avec les résultats de la spectrographie Raman d'analyser avec assez de détails la structure mécanique de cette liaison, et de vérifier en particulier si la double liaison carbone-oxygène du carbonyle existe toujours après la liaison. Cette hypothèse est déjà vraisemblable étant donné que la raie cétonique est remplacée par un des raies nouvelles de fréquences très voisines, la multiplicité de celles-ci ne provenant que de l'apparition de modes de vibration nouveaux du fait du couplage avec l'ion H^+ .

V. — Conclusions.

L'antipyrine, qui possède une fonction cétone, est capable de donner des associations moléculaires avec des molécules portant des hydrogènes ionisables. La liaison intermoléculaire semble être une liaison par « *pont d'hydrogène* » classique.

Alors que dans les premières études faites sur ce genre de liaison, les renseignements étaient obtenus par spectrographie d'absorption infra-rouge, prouvant directement le rôle des atomes d'hydrogène appartenant par exemple à des hydroxyles, nous avons, avec l'aide des spectres Raman de poudres cristallines, montré quelle était la partie de la molécule d'antipyrine qui s'associait à l'ion hydrogène : à savoir la *fonction cétonique*.

Nous avons montré que la notion de pont d'hydrogène pouvait être généralisée à ce même point de vue, comme l'avait proposé Pfeiffer, jusqu'à celle de « *pont ionique* », lui-même plus ou moins ionisable en solution.

Les modifications de structure des deux fonctions qui entrent en jeu dans une telle liaison sont très différentes de celles qui sont habituellement envisagées en chimie, ouvertures de doubles liaisons..., etc. Elles pourront être abordées par l'étude des vibrations possibles de ces édifices, ce qui peut être effectué par une étude comparée des spectres Raman et des spectres infra-rouge dans des séries homologues, et par une étude des coefficients de dépolarisation des raies Raman.

TABLEAU I.

Associations moléculaires de l'antipyrine.

Principales combinaisons identifiées par analyse thermique :

Antipyrine	1	—	1	phénol
—	2	—	1	pyrocatéchine (O)
—	1	—	1	—
—	1	—	2	—
—	1	—	1	résorcine (M)
—	2	—	1	hydroquinone (P)
—	2	—	3	—
—	1	—	1	acide acétique
—	1	—	1	acide monochloracétique
—	1	—	1	acide trichloracétique
—	1	—	1	acide salicylique
—	2	—	1	acide phtalique
—	1	—	1	hydrate de chloral
—	1	—	2	—
—	1	—	1	acide chlorhydrique

N. B. — Les chiffres désignent des nombres de molécules.

Ions complexes dans lesquels entre l'antipyrine.

TABLEAU II.

*Spectres Raman des associations moléculaires de l'antipyrine.**A. — Spectre des combinaisons solides.*

Les fréquences sont données en cm-1 par le premier nombre.

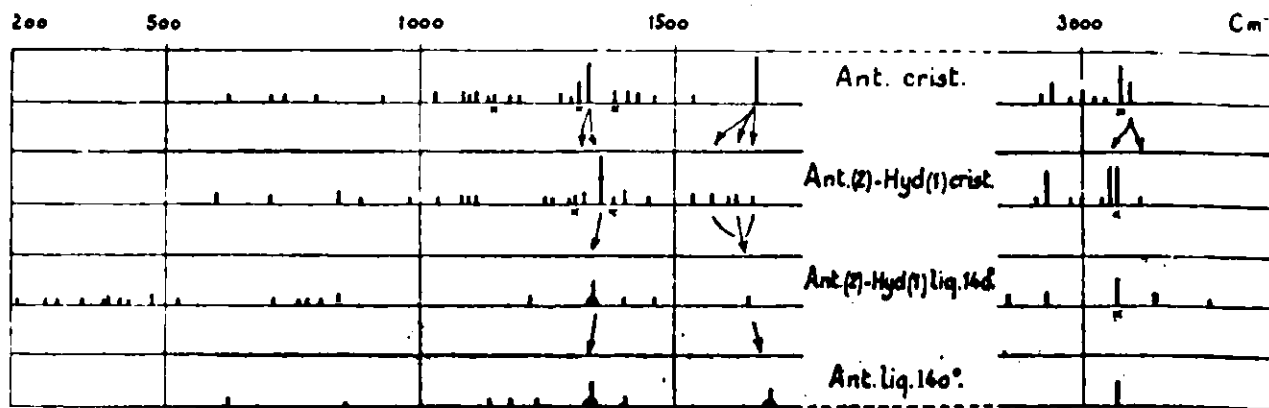
L'intensité cotée de 0 à 10, est fournie par le deuxième nombre.

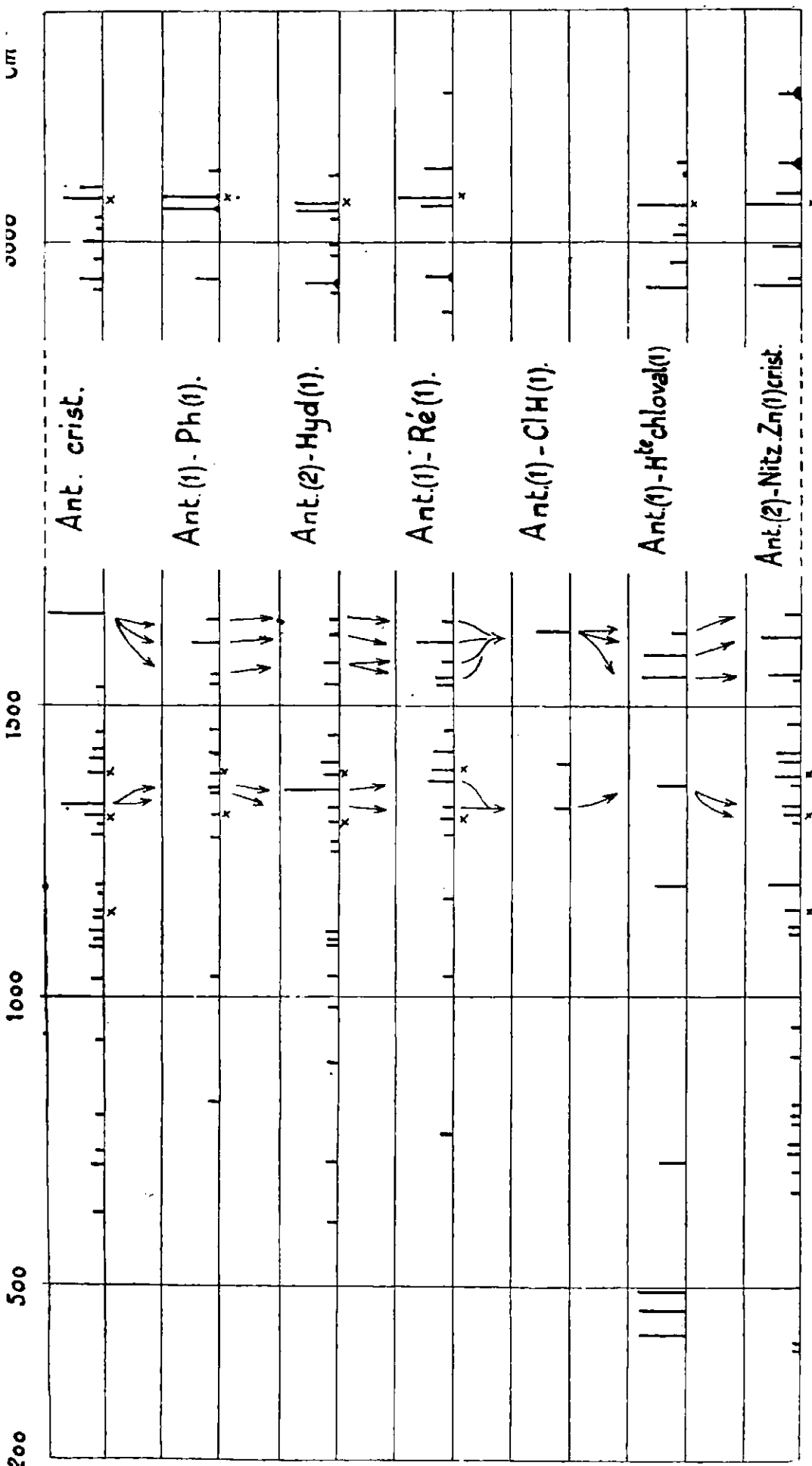
L'excitation est précisée dans chaque cas.

Les raies du radical phényl sont en italique.

Antipyrine (2)-hydroquinone (1) (F. 127°).

589 (e) (2); 603 (e) (2); 617 (e) (2); 710 (e-k) (1); 732 (e-k) (1); 841 (e-k) (3); 858 (e-k) (3); 880 (e) (1); 980 (e-k) (1); 987 (e-k) (4); 1008 (e-k) (4); 1033 (e-k) (1); 1062 (e-k) (3); 1083 (e-k) (3); 1091 (e-k) (2); 1109 (e-k) (2); 1162 (e-k) (3); 1180 (e-k) (3); 1226 (e-k) (2); 1244 (e-k) (1); 1260 (e-k) (1); 1278 (k) (1); 1298 (e-k) (2); 1321 (e-k) (2); 1351 (e-k) (10); 1380 (e-k) (2); 1398 (e-k) (3); 1458 (e-k) (2); 1493 (e-k) (2); 1537 (k) (2); 1571 (e-k) (2); 1587 (e-k) (4); 1595 (e-k) (8); 1620 (e-k) (2); 1650 (k) (1); 2912 (k) (1); 2928 (k) (6) L; 2975 (k) (1); 2996 (k) (1); 3038 (k) (1); 3052 (k) (7); 3068 (k) (8); 3113 (k) (2).

*Spectres Raman des combinaisons de l'Antipyrine et de l'Hydroquinone.*Les raies de -C₆H₅ sont supprimées. — Celles du noyau Pyrazolique soulignées *.



Spectres Raman de différentes combinaisons de l'Antipyrine.

Les raies de -C₆H₅ sont supprimées. - Celles du noyau Pyrazolique soulignées x

Antipyrine (1)-Phénol (1).

609 (e) (1); 646 (e) (1); 722 (e) (2); 816 (e) (2); 864 (e) (1); 997 (e-k) (8); 1031 (e) (2); 1165 $\pm$ 10 (e) (3); 1242 (e-k) (1); 1277 (e) (1); 1310 (e) (1); 1349 (e-k) (2); 1361 (e-k) (2); 1382 (e-k) (1); 1415 (k) (2); 1456 (k) (2); 1494 (e-k) (2); 1538 (k) (2); 1553 (e-k) (1); 1589 (e-k) (8); 1602 (e-k) (5); 1646 (k) (3); 2898 (k) (2); 2934 (k) (3); 3054 (k) (10) L; 3071 (k) (10) L; 3123 (k) (2);

Antipyrine (1)-Résorcine (1).

729 (e) (2); 755 (e-k) (2); 956 (k) (1); 1002 (e-k) (10); 1031 (e) (2); 1067 (e) (2); 1164 (e-k) (2); 1172 (e-k) (3) L; 1241 (e-k) (4); 1276 (e-k) (2); 1303 (e-k) (3); 1324 (e-k) (2); 1367 (e-k) (5); 1389 (e-k) (4); 1417 (e-k) (4); 1469 (e) (1); 1498 (e-k) (2); 1535 (k) (3); 1549 (e-k) (4); 1574 (k) (2); 1590 (e-k) (5); 1608 (e-k) (7); 1646 (k) (2); 2879 (k) (2); 2940 (k) (5) L; 3066 (k) (6) L; 3075 (k) (10); 3129 (k) (5); 3259 (k) (2) L.

Antipyrine (1)-Acide chlorhydrique (1).

1000 (e) (6); 1172 (e) (1); 1325 (e) (3) L; 1398 (e) (3); 1505 (e) (3) L $\pm$ 10; 1601 (e) (10); 1627 (e) (6).

Antipyrine (2)-Nitrate de zinc (1).

186 (e) (3); 395 (e) (1); 409 (e) (1); 650 (e) (2); 665 (k) (1); 698 (e) (1); 725 (e) (3); 736 (k) (1); 749 (e) (2) L; 782 (k) (1) L; 795 (e) (1); 815 (e) (1); 830 (e) (1); 868 (k) (1); 891 (e) (1); 947 (e-k) (1); 994 (e-k) (9); 1020 (e-k) (7); 1059 (e) (3); 1073 (k) (3) (ion n° 3); 1103 (e-k) (3); 1116 (e) (2); 1144 (e-k) (3); 1167 (k) (2); 1175 (e-k) (3); 1196 (k) (5); 1243 (e-k) (7); 1297 (k) (1); 1310 (e-k) (4); 1326 (e-k) (4); 1361 (k) (1); 1375 (e-k) (5); 1401 (e-k) (4); 1415 (e-k) (5); 1462 (e-k) (3); 1494 (e-k) (6); 1543 (e-k) (2); 1550 (k) (7); 1696 (e-k) 10 L; 1611 (k) (8); 1653 (k) (4); 2930 (k) (10); 2937 (k) (3); 2993 (k) (5); 3071 (k) (10); 3089 (k) (6); 3140 $\pm$ (K) (4); 3264 $\pm$ 5 (k) (3).

B. — Spectres des combinaisons liquides.

*Mêmes notations.**Antipyrine (1)-Phénol (1).*

532 (e-k) (2); 582 (e-k) (2); 606 (e) (2); 616 (e-k) (4) L; 640 (e) (2); 721 (e) (4); 731 (e-k) (2); 815 (e-k) L (4); 860 (k) (3); 1002 (e-k) (10); 1025 (e) (3); 1046 (k) (1); 1155 (k) (2); 1170 (e-k) (2) L; 1224 (e-k) (1); 1271 (e) (1); 1334 (k) (3); 1349 (e-k) (3) L; 1456 (e) (1); 1578 (e) (1); 1594 (e-k) (10); 2825 (k) (3); 2940 (k) (5) L; 3060 (10) (k) L $\pm$ 10.

Antipyrine (2)-Hydroquinone (1).

208 (e) (1); 265 (e) (1); 284 (e) (1); 335 (e) (1); 372 (e) (1); 387 (k) (2); 408 (e-k) (1); 427 (e) (1); 472 (e-k) (2); 525 (k) (1); 584 (e-k) (3); 611 (e-k) (2); 642 (e-k) (3); 710 (e-k) (2); 725 $\pm$ 10 (e-k) (2); 758 (e) (1); 776 (e-k) (1); 800 (e-k) (1); 834 (e-k) (3); 856 (e-k) (7); 984 (e-k) (5); 1003 (e-k) (8); 1159 (e-k) (3); 1171 $\pm$ 5 (e-k) (3); 1273 (k) (2); 1229 (e-k) (2); 1265 (e-k) (2); 1338 (e-k) (4) L $\pm$ 15; 1397 (e) (0,5); 1455 (e) (1); 1499 (e) (2); 1578 (e) (1); 1593 (e-k) (10); 1643 (e-k) (1); 2849 (k) (3); 2926 (k) (3); 3066 (k) (3); 3146 (k) (5); 3252 (k) (1).

Remarque. — Pour les spectres moyens des radicaux C_6H_5' , CH_3' et du noyau pyrazolique, se reporter à la note précédente, sur la structure de l'antipyrine.

(1) PAULIN, Thèse doct. pharm., Paris, 1925. — (2) TCHELINZEFF et KUZNEZOFF, *Bull. Soc. Chim.*, 1939, 5, 256. — (3) KREMANN et HAAS, *Monatsh. f. Ch.*, 1919, 40, 155. — (4) SOUCHAY, *Bull. Soc. Chim.*, 1940, 7, 797-894. — (5) HRYNAKOWSKI et ADAMANIS, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 1815. — (6) PFEIFFER, *Liebigs Ann. Ch.*, 1910, 376, 285; *Liebigs Ann. Ch.*, 1911, 383, 92; *Ber. Deut. Ch. G.*, 1914, 47, 1584. — (7) F. J. TABOURY et GRAY, *Bull. Soc. Chim.* En publication. — (8) ANANTHAKRISHNAN, *Curr. Sci.*, 1930, 5, 131-132. — (9) CANALS et PEYROT, X^e Congrès Int. Chim. Rome, 1938. — (10) F. J. TABOURY, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 1394-1399; *Bull. Soc. Chim.*, 1943, 10, 205-219. — (11) F. J. TABOURY et BOUREAU, *Bull. Soc. Chim.* En publication. — (12) F. J. TABOURY, *C. R.*, 19.., 19, 764. — (13) GRAY, *Bull. Soc. Chim.* En publication. — (14) MICHAELIS, *Liebigs Ann. Ch.*, 1902, 320, 1. — (15) VON HERBERT HOYER, *Zeit. f. Elektroch.*, n° 2, 1942, 49, 97. — (16) MORGAN et DREWS, *J. Chem. Soc.*, 1920, 117, 1457. — (17) FREYMANN et FREYMANN, *J. phys. et rad.*, 1936, 7, 476-506. — (18) FREYMANN, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 944-950; *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 978. — (19) SIDGWICK, *Théorie électronique de la valence*, Oxford, 1927. — (20) LOWRY, *Bull. Soc. Chim.*, 1924, 36, 822. — (21) HILBERT, WULFF, HENDRICKS et LIDDEL, *Nature*, Londres, 1935, 136, 147. — (22) BADGES et BAUER, *J. Chem. Phys.*, 1937, 5, 369-370. — (23) BARNES, BONNER et CONDON, *J. Chem. Phys.*, 1936, 4, 772-778. — (24) MOLL VAN CHARANTE, *Chem. Zentralblatt*, 1907, 2, 48; *Rec. Trav. Ch. Pays-Bas*, t. 27, p. 63.

N° 78. — Étude comparée des spectres Raman des différents complexes d'addition de l'antipyrine et de l'hydroquinone; par M. E. GRAY (17.10.44.)

L'antipyrine donne avec l'hydroquinone deux combinaisons d'addition par « liaison d'hydrogène ». L'une ant. (2)-hyd. (1) peut exister sous deux formes cristallines différentes; la comparaison des spectres Raman de ces deux formes montre que leur structure moléculaire interne est identique. L'autre ant. (2)-hyd. (3) donne un spectre particulier qui témoigne d'une structure moléculaire différente de celle de l'ant. (2)-hyd. (1).

Dans l'un et l'autre cas la fonction cétonique de l'antipyrine entre en jeu d'une manière analogue, mais avec un coefficient de saturation différent vis-à-vis des ponts d'hydrogène.

Dans l'étude que nous avons faite des combinaisons d'addition fournies par le système antipyrine-hydroquinone (1) nous avons confirmé l'existence de deux combinaisons possibles, déjà trouvées par analyse thermique (2); pour l'une la composition correspond à l'union de deux molécules d'antipyrine à une molécule d'hydroquinone et pour l'autre à l'union de deux molécules d'antipyrine à trois molécules d'hydroquinone. Nous les avons respectivement représentées par les formules schématiques Ant. (2)-Hyd. (1) et Ant. (2)-Hyd. (3).

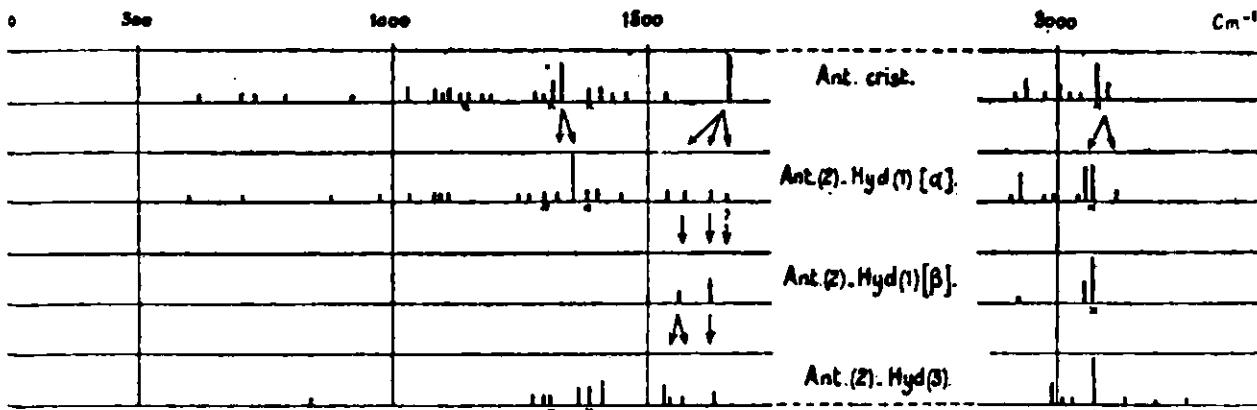
I. — Combinaison ant. 2-hyd. 1.

Nous avons préparé cette combinaison soit par fusion d'un mélange des constituants en proportion convenable, soit par cristallisation de leur solution alcoolique. L'étude aux rayons X de la combinaison ainsi obtenue nous a montré que suivant le procédé de préparation (cristallisation après fusion ou cristallisation à partir de la solution alcoolique) on obtient des formes cristallines différentes (1). Pour différencier ces deux variétés nous avons désigné par ant. (2)-hyd. (1) (α) celle obtenue par cristallisation à partir de la solution alcoolique et par ant. (2)-hyd. (1) (β) celle obtenue par fusion des constituants.

Bien que les cristaux de la forme β , en raison de leur mode d'obtention, soient légèrement colorés en jaune, nous avons essayé de comparer la structure de ces deux variétés cristallines d'une même combinaison par l'étude de leur spectre Raman, en appliquant à ces solides la méthode des filtres complémentaires (3).

Le spectre de la forme (α), indiqué par MM. F. J. Taboury et Boureau (4), est relativement très complet et l'identification des raies caractéristiques a été faite par ces auteurs.

Dans le spectre de la forme (β), beaucoup moins complet par suite de la coloration jaune des cristaux et dont les fréquences sont indiquées dans le tableau annexe, les raies 1564 (5) et 1623 (8) sont attribuables à la fonction cétonique de l'antipyrine en état de couplage avec un pont d'hydrogène, alors que la fréquence 1590 est caractéristique du groupement phényl. La comparaison des deux spectres montre que les raies de la forme (β), moins nombreuses comme il vient d'être dit, se retrouvent parmi celles de la forme (α), aux erreurs de pointage près. Ceci permet de conclure que *malgré une forme cristalline différente, seul l'arrangement des molécules dans l'édifice cristallin n'est pas le même, alors que la structure interne de la molécule est identique dans les deux formes.*



Spectres Raman des combinaisons de l'Antipyrine et de l'Hydroquinone (Cristallisées).

Les raies de -C₆H₅ sont supprimées. - Celles du noyau Pyrrolique soulignées x.

II. — *Combinaison ant. 2-hyd. 3.*

Cette seconde combinaison a tout d'abord été préparée par fusion des constituants en proportion convenable, ce qui nous a permis d'en obtenir le diagramme de rayons X. Mais les cristaux ainsi obtenus, colorés en jaune, ne permettaient pas d'en prendre le spectre Raman; c'est pourquoi nous en avons essayé la préparation par cristallisation d'une solution alcoolique des constituants, les diagrammes de rayons X permettant le contrôle des substances obtenues. Nous avons ainsi trouvé (1) que pour obtenir la combinaison désirée et non la précédente il était nécessaire de mettre un assez gros excès d'hydroquinone par rapport à la quantité calculée. Nous avons alors obtenu des cristaux parfaitement transparents qui nous ont permis d'obtenir un spectre Raman relativement complet, reproduit dans le tableau annexe.

Les raies 855 (7), 1003 (6), 1241 (3), 1273 (3), 1491 (3), 1598 (10), 3029 (2) sont attribuables au groupement phényle; celles 1568 (1) et 1630 (3) sont caractéristiques du groupement cétonique de l'antipyrine couplée avec un pont d'hydrogène; les fréquences 2944 (5) et 3015 (2) sont attribuables au radical méthyle; la raie 3071 (10) est caractéristique d'un atome d'hydrogène pyrazolique.

Dans son ensemble ce spectre est nettement différent des précédents. Cela nous permet de conclure que *dans cette combinaison la structure interne de la molécule est nettement différente de celle de l'autre combinaison; mais dans l'un et l'autre cas la liaison est du même type.*

Conclusion. — En résumé l'antipyrine donne avec l'hydroquinone deux combinaisons d'addition par liaison d'hydrogène: l'une ant. (2)-hyd. (1) qui peut exister sous deux formes cristallines différentes mais à structure moléculaire interne identique; l'autre ant 2-hyd. 3 à structure moléculaire particulière et totalement différente de l'autre combinaison.

Dans les deux cas la fonction cétonique de l'antipyrine entre en jeu avec un coefficient de saturation différent.

TABLEAU

Les fréquences sont données en cm^{-1} par le premier nombre.

L'intensité, cotée de 0 à 10, est fournie par le deuxième nombre.

L'excitation est précisée dans chaque cas.

Les raies du radical phényle sont en italique.

Antipyrine en poudre:

589 (e-k) (3); 611 (e-k) (1); 621 (e) (1); 640 (e-k) (1); 704 (e) (1); 730 (e-k) (1); 740 (e-k) (2); 793 (e) (1); 854 (e-k) (3); 923 (e) (1); 991 (e-k) (2); 1009 (e-k) (5); 1029 (e-k) (2); 1058 (e-k) (3); 1085 (e-k) (2); 1092 (e) (1); 1106 (e-k) (2); 1128 (e) (1); 1143 (e-k) (1); 1158 (e-k) (1); 1176 (e) (1); 1192 (e-k) (1); 1235 (e-k) (3); 1272 (e-k) (2); 1296 (e) (1); 1310 (e-k) (4); 1328 (e-k) (8); 1382 (e-k) (3); 1404 (e-k) (3); 1423 (e-k) (2); 1452 (e-k) (1); 1493 (e-k) (1); 1531 (e-k) (1); 1581 (e-k) (1); 1593 (e-k) (10); 1658 (e-k) (10); 2915 (k) (2); 2934 (k) (4); 2971 (k) (1); 3001 (k) (3); 3023 (k) (1); 3043 (k) (1); 3078 (k) (7); 3095 (k) (4).

Ant. 2-hyd. 1.α.

589 (e) (2); 603 (e) (2); 617 (e) (2); 710 (e-k) (1); 732 (e-k) (1); 841 (e-k) (3); 858 (e-k) (3); 880 (e) (1); 980 (e-k) (1); 987 (e-k) (4); 1008 (e-k) (4); 1033 (e-k) (1); 1062 (e-k) (3); 1083 (e-k) (2); 1091 (e-k) (2); 1109 (e-k) (2); 1162 (e-k) (3); 1180 (e-k) (3); 1226 (e-k) (2); 1244 (e-k) (1); 1260 (e-k) (1); 1278 (k) (1); 1298 (e-k) (2); 1321 (e-k) (2); 1351 (e-k) (10); 1380 (e-k) (2); 1398 (e-k) (3); 1458 (e-k) (2); 1493 (e-k) (2); 1537 (k) (2); 1571 (e-k) (2); 1587 (e-k) (4); 1595 (e-k) (8); 1620 (e-k) (2); 1650 (e-k) (1); 2912 (e-k) (1); 2928 (e-k) (6); 2975 (e-k) (1); 2996 (e-k) (1); 3038 (e-k) (1); 3052 (e-k) (7); 3068 (e-k) (8); 3113 (e-k) (2).

Ant. 2-Hyd. 1.β.

1564 (e) (5); 1590 (e) (8); 1623 (e) (8); 2927 (e) (2); 3054 (e) (6); 3063 (e) (10).

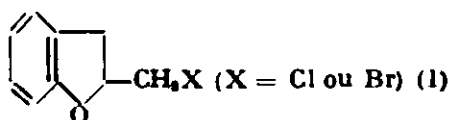
Ant. 2-Hyd. 3.

841 (e) (1); 855 (e) (7); 1003 (e) (6); 1241 (e-k) (3); 1273 (e-k) (3); 1300 (e) (3); 1310 (e) (3); 1367 (e-k) (4); 1388 (e-k) (4); 1411 (e-k) (5); 1491 (e) (3); 1538 (e-k) (4); 1546 (e-k) (3); 1568 (e-k) (1); 1598 (e-k) (10); 1630 (e) (3); 2944 (e-k) (5); 3015 (e-k) (2); 3029 (e-k) (2); 3071 (e-k) (10); 3133 (k) (3); 3194 (k) (1); 3252 (k) (2).

(1) F. J. TABOURY et E. GRAY, *Bull. Soc. Chim.*, 1944, en cours de publication. — (2) PAULIN, Thèse Pharmacie, Paris, 1925. — (3) ANANTHAKRISHNAN, *Curr. Sci.*, 1930, 5, 131-132. — (4) F. J. TABOURY et BOUREAU, *Bull. Soc. Chim.*, 1944, en cours de publication.

N° 79. — Recherches sur les coumarans. I. Propriétés des dérivés α -halogénométhylés; par H. NORMANT (26.10.44.)

Les halogénométhyl-2 coumarans ont été étudiés aux points de vue :



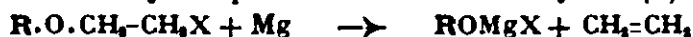
a) De la stabilité du noyau hétérocyclique qui est rompu, par l'action de Mg ou Na, avec formation d'*o*-allylphénol;

b) De la mobilité de X qui se révèle faible et fait que ces halogénures se prêtent assez mal aux réactions classiques de condensation, on a préparé toutefois l'hydroxyméthyl-2 coumarane;

c) De la possibilité de passage aux dérivés α du benzofuran dont quelques-uns sont décrits.

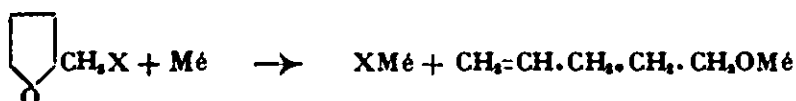
A. — Stabilité du noyau hétérocyclique.

On sait que les éthers oxydes β halogénés ne réagissent pas normalement sur Mg : ils sont scindés en majeure partie en alcools et éthylène (2) :

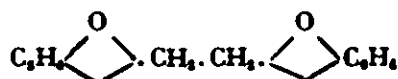


accompagnés des produits de duplication.

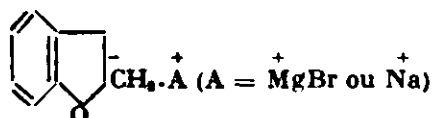
L'existence de la combinaison magnésienne a cependant été signalée pour le bromure de tétrahydrofurfuryle et son hydrolyse fournit le tétrahydrosylvane (3). Mais cette combinaison paraît être très instable par suite de la tendance que présente l'hétérocycle à l'ouverture et Robinson (4) n'a pu obtenir que le pentène-4 ol-1. D'ailleurs, l'élévation de la température dans le cas de Mg et surtout l'action des métaux alcalins est si nette qu'elle constitue un excellent mode de préparation de cet alcool γ -éthylénique (5a, 5b) :



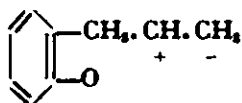
Le bromométhyl-2 coumaran, par contre, traité par Mg en présence d'éther anhydre, n'a donné à Maderni (6) ni le produit normal : le méthylcoumaran, ni l'*o*-allylphénol résultant de la rupture du noyau pentagonal, mais le composé de duplication : le dicoumaranyl-éthane :



Or, si l'on considère avec Paul (5a) l'ionisation des produits primaires de l'action du Mg (ou de Na) sur un époxyde de ce type :



on voit que cette ionisation est en résonance avec celle que tend à induire la rupture du pont oxydique :



Il semblerait donc que A puisse se fixer aisément sur l'atome d'oxygène, dont la polarité négative est ici marquée, pour donner la forme activée de l'*o*-allylphénol :

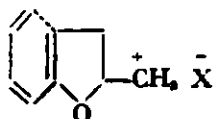


Si le produit de duplication se forme dans certaines conditions opératoires, il est à penser qu'une élévation de température ou mieux l'action de Na doit favoriser la production de phénol *o*-substitué.

Les résultats obtenus avec le chlorométhyl-2 coumaran confirment nettement ces prévisions. Par action de Mg ou de Na on n'observe pas de réaction de Wurtz. On obtient respectivement 60 0/0 et 63 0/0 d'*o*-allylphénol, rendements qui seraient certainement améliorés par une étude systématique de l'opération.

B. — Mobilité de X.

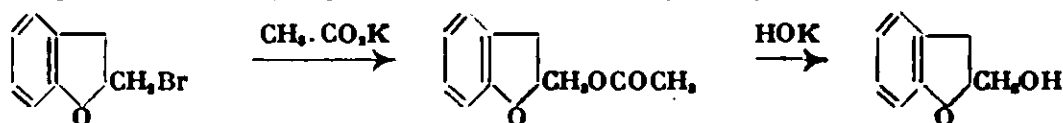
L'ionisation



contrariée par la polarité négative de l'oxygène, fait que le départ de X n'est pas aisé. En fait l'action de CNNa ou CNK, tentée dans diverses conditions (6 et 7), ne permet pas de passer au nitrile, cependant que le malonate d'éthyle monosodé fournit, d'une façon assez satisfaisante, l'acide coumaran-propionique (7).

A 180°, le bromure n'est que partiellement transformé en acétate par $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Ag}$. L'alcool qui en dérive, non isolé par suite du rendement trop faible, donne un phényluréthane fondant à 115°.

La même condensation, effectuée avec CH_3COOK , en présence de INa selon la technique de Wohl (8) a permis d'isoler l'hydroxyméthyl-2 coumaran.



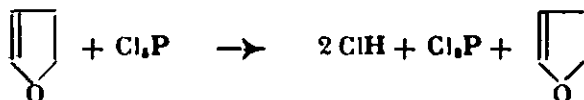
Cet alcool engendre deux phényluréthanes répondant à la même composition et fondant respectivement à 115° et à 71°-72°, il s'agit vraisemblablement de deux variétés cristallines du même composé.

Enfin le chlorométhyl-2 coumaran réagit difficilement sur le phénate de potassium et sur la phtalimide potassée sans donner les produits attendus.

Tous ces faits traduisent, pour ces époxydes, une faible réactivité de l'atome d'halogène situé en position α par rapport à l'oxygène et rapprochent ces halogénures de ceux du méthyltétrahydrofuran (9a).

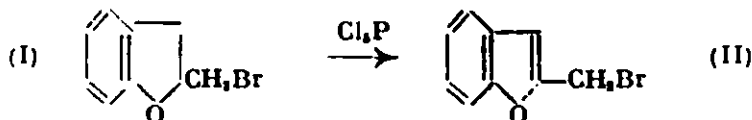
C. — Passage aux dérivés du benzofurane.

Henninger (10), en traitant le dihydrofuran par Cl_2P , a obtenu le furan,



tandis que Paul (9b), appliquant cette réaction au bromure de tétrahydrofurfuryle, n'a pu arriver au bromométhylfuran.

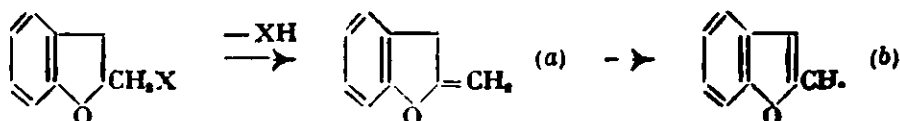
Il était intéressant de tenter la transformation :



car les dérivés du méthyl-benzofuran sont encore peu connus et la mobilité probable de l'atome de Br de (II) ferait de ce composé un précieux agent de synthèse.

Si l'instabilité bien connue des halogénures de furfuryle en rendait l'isolement assez aléatoire, il était possible par contre de l'utiliser en solution étherée. En fait, le traitement par $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ ne nous a donné aucun produit défini. La réaction d'Henninger se complique de la rupture du noyau coumaranique car il se forme des composés phénoliques.

La formation du méthyl-benzofuran réussit bien, au contraire, quand on fait réagir les halogénures de méthyl-coumarane sur HOK alcoolique. En effet, si l'enlèvement de l'hydracide conduit peut-être d'abord, au méthylène-coumaran (a), ce dernier par conjugaison des doubles liaisons prend la forme stable (b) :

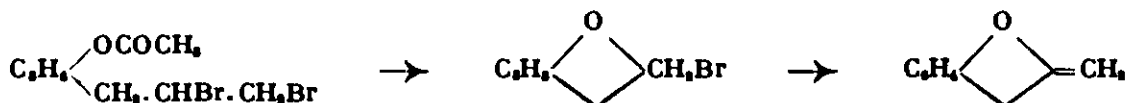


L'élimination de XH est même si aisée qu'on retrouve la méthyl-coumarone dans toute réaction effectuée en milieu alcalin (CNNa, NaCH (COOC₂H₅)₂; C₂H₅OK).

En cela, ces halogénures se comportent différemment des halogénures de tétrahydrofurfuryle qui, traités par HOK en poudre ou NH₂Na, donnent, avec un rendement médiocre d'ailleurs, le composé méthylénique, lequel ne pourrait prendre la structure plus stable dihydrofuranique qu'en milieu acide (3).

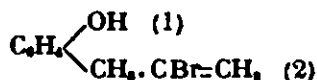


Le méthyl-benzofuran a été préparé par Adams et Rindfus (11) en traitant le dibromure de l'acétate de l'o-allylphénol par un excès de HOK alcoolique ou de C₂H₅ONa. Ces savants lui attribuent, d'ailleurs, la structure (a) :



à laquelle, Claisen (12) préfère la constitution (b). Le chimiste allemand, en effet, fait remarquer :

1° Que le phénol :



se cyclise en (b) et non en (a) ;

2° Que si le composé (a) se forme en premier lieu, il doit subir, en milieu alcalin, l'isomérisation classique allylique-propénylique.

Nous avons confirmé cette façon de voir par oxydation à l'anhydride sélénieux. On sait que ce réactif permet d'oxyder un groupement CH₂ placé en α par rapport à une double liaison, sans attaquer cette dernière et en donnant, suivant la nature du solvant soit un aldéhyde, soit un alcool.

a) En milieu alcoolique nous avons effectivement obtenu le benzo-furfural :



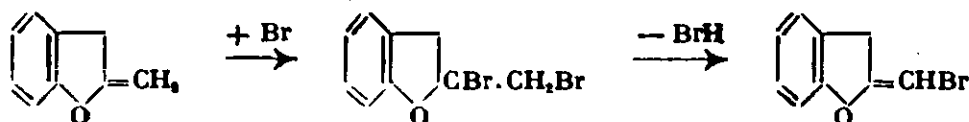
déjà préparé par Tadeus et Reichstein (13) à partir de l'acide coumarilique ;

b) En présence d'anhydride acétique, suivant la technique de Guillemonat (14), nous avons isolé l'acétate de benzofurfuryle qui a été saponifié en benzofurfuryl-carbinol. Ce dernier résulte également de l'application au benzo-furfural de la réaction de Cannizzaro (13) :

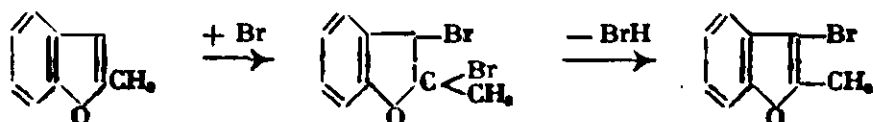


On pourrait évidemment passer de cet alcool à son bromure, dont il a été question plus haut, mais le rendement de l'oxydation n'est pas bien satisfaisant.

Par addition de brome au prétendu méthylène-coumaran, Adams et Rindfus obtiennent un dérivé monohalogéné par la suite des réactions ainsi formulées :



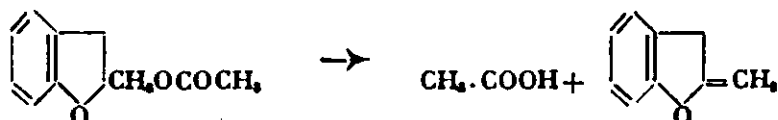
et qu'il y a donc lieu d'écrire :



Cette instabilité des éthers oxydes α-β halogénés a été signalée bien souvent (15). Il est curieux cependant de noter que, si le départ de l'atome de Br situé en α de

la liaison oxydique paraît être générale (sous l'action de la chaleur), dans la distillation de la dibromocoumarone elle-même, c'est au contraire cet atome qui subsiste d'après Stoermer (16).

Une méthode qui, *a priori*, pouvait conduire au méthylène-coumarane est celle de Wibaut et van Pelt (17). Elle consiste dans la pyrogénéation des acétates d'alcools primaires avec formation de carbures éthyliques sans migration des liaisons doubles. Elle a été appliquée à l'acétate de méthyl-coumaran :



Nous avons bien isolé, des produits complexes de la réaction, une petite fraction présentant des constantes très voisines de celles du méthyl-benzofuran, mais trop faible pour en fixer avec quelque certitude la constitution.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Bromométhyl-2-coumaran. — Il a été préparé suivant la technique que nous avons fait connaître (7). Le rendement définitif est voisin de 75 0/0.

Chlorométhyl-2-coumaran. — Ce corps s'obtient par un traitement analogue, après chloruration dans Cl_2C de l'acétate de l'*o*-allylphénol. Le rendement final est de l'ordre de 50 0/0. Il constitue encore un sous-produit de l'addition de ClOH à ce même composé allylique (1).

C'est un liquide incolore, d'odeur assez agréable, moins forte que celle du bromure, bouillant à 118°-119° sous 11 mm.

Ses constantes sont :

$$D_{16}^{25} = 1,2196$$

$$n_D^{25} = 1,56204$$

$$\text{R.M. obs. } 44,80$$

$$\text{Calc. } 44,47$$

Ce chlorure a été obtenu, avec un mauvais rendement, par Hurd et Webb (18) dans l'action du di-chloro-1.3 propène sur le phénate de sodium en milieu benzénique et cyclisation du phénol obtenu. Ces savants donnent :

$$\text{Eb.} = 145^\circ\text{-}155^\circ$$

$$n_D^{25} = 1,5615$$

Action de Na sur le chlorométhyl-2-coumaran. — Sur 5 g de Na, pulvérisé dans du toluène anhydre, on fait tomber peu à peu 17 g (0,1 mol) de chlorure. La réaction est vive et p.c.u. ; porter le solvant à l'ébullition, tandis qu'il se développe une coloration d'un violet foncé. On chauffe à reflux 2 à 3 h pour désagréger Na restant. Après refroidissement, on ajoute avec précaution un peu d'eau.

La couche supérieure, séchée sur Cl_2Ca et distillée, fournit vers 95° sous 14 mm : 1,5 g de liquide non étudié, sans doute la méthyl-coumarone.

La couche alcaline est acidifiée à ClH et l'huile qui précipite extraite à l'éther. On sèche sur SO_4Na_2 et distille.

On recueille à 104°-106° sous 10,5 mm : 8,5 g d'un liquide à odeur phénolique qui donne avec une solution étendue de Cl_2Fe une teinte bleu ardoise.

Le phényluréthane, préparé comme à l'ordinaire et recristallisé dans un mélange benzène, éther de pétrole, fond à 106° (proj.). C'est bien le point de fusion indiqué par Claisen (19) pour le phényluréthane de l'*o*-allylphénol.

Le rendement est de 63 0/0.

Action de Mg sur le chlorométhyl-2-coumaran. — Sur 2,4 de Mg, recouverts d'éther anhydre et additionnés d'un cristal d'iode, on fait tomber lentement 17 g de chlorure dilués dans leur volume d'éther sec.

La réaction s'amorce peu à peu mais reste paresseuse. On chauffe à douce ébullition durant 4-5 h. On ajoute alors du toluène sec, chasse l'éther et maintient à reflux au bain de paraffine pendant 1 h.

Après refroidissement, on décompose la suspension grisâtre obtenue par l'eau acidulée puis on lave à HONa . De la couche alcaline on retire 6 g d'*o*-allylphénol et de l'extract toluénique 4 g de chlorure initial, sans trace de méthyl-coumaran, ni de dicoumaranyl-éthane.

Le rendement en phénol est de 60 0/0.

Action de la phthalimide potassée. — On chauffe 17 g de phthalimide potassée avec un poids égal de chlorure à 170° pendant 6 à 7 h. Après refroidissement, on traite plusieurs fois à l'eau bouillante et reprend par l'éther. Le précipité séparé : 2 g environ est recristallisé plusieurs fois dans l'éthanol. Il forme de fines aiguilles sublimables, encore légèrement teintées en jaune.

Un dosage d'azote (N 0/0 tr. 9,38) montre qu'il ne s'agit nullement de la couma-

ranyl-phthalimide (N 0/0 calc. 5,32) mais plutôt de la phthalimide (N 0/0 calc. 9,52). La couche étherée permet de récupérer près de 80 0/0 du chlorure initial.

Action du phénate de potassium. — On dissout 4 g de potassium dans le méthanol et dans la solution chaude on verse d'un seul coup 17 g de chlorure. Après chauffage à reflux de 4 h il s'est formé une séparation abondante de ClK . On ajoute de l'eau et traite comme d'habitude.

On recueille sous 9,5 mm :

à 78°-82° 6,5 g de méthyl-coumarone ;

à 116°-120° 5,5 g de chlorure de départ, mais pas d'éther phényle.

Action de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Ag}$. — 18,4 g de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Ag}$ additionnés de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ et de 21,3 g de bromométhyl-coumaran sont chauffés à 180° pendant 10 h. A la distillation on obtient, sous 16 mm entre 150°-155°, 11 g d'un mélange d'acétine et de bromure. Celui-ci traité par HOK fournit quelques g d'un alcool bouillant vers 147°-150° sous 14 mm.

Phényluréthane. — 1 g de cet alcool est chauffé en tube scellé et au bain-marie avec 0,8 g d'isocyanate et de phényle. Le produit recristallisé plusieurs fois dans un mélange benzène, éther de pétrole, se présente en fines aiguilles fusibles à 115° (proj.).

Dosage :

Trouvé N 5,18 et 5,21 Calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}$ 5,20.

Action de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{K}$. — On chauffe à reflux à 180° pendant 18 h un mélange de 108 g de bromure, 50 g de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{K}$ et 0,5 g de INa . Après refroidissement on traite par l'eau et extrait à l'éther. La couche étherée, lavée à CO_2HNa et séchée sur SO_3Na , est distillée.

On obtient sous 10 mm :

à 82°- 86°	9 g de méthyl-benzofuran (15 0/0)
86°- 96°	3 g
96°-148°	quelques g
148°-151°	64 g

La fraction 148°-151° est encore un mélange renfermant environ 2 0/0 de bromure inaltéré (l'acétate pur est décrit plus loin).

Au lieu de séparer les constituants par distillation fractionnée, il est plus simple de traiter par une solution concentrée de HOK pendant 3 h. L'acétate est saponifié et le bromure transformé en méthyl-coumarone aisément séparable. On isole finalement l'alcool avec un rendement voisin de 50 0/0. Séché sur baryte et soigneusement rectifié il présente les constantes suivantes :

$\text{Eb}_{76} = 138^\circ$ $D_{16}^{20} = 1,181$ $n_D^{20} = 1,5646$ R.M. obs. 41,35 Calc. 41,13

Analyse :

Trouvé C 71,93 H 6,70 Calculé C 72,0 H 6,66 pour $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2$.

Phényluréthane. — Préparé comme précédemment à partir de 5 g d'alcool et 4 g d'isocyanate de phényle. On dissout la masse dure obtenue dans C_6H_6 bouillant et filtre pour séparer les traces de diphenylurée. Au filtrat on ajoute de l'éther de pétrole jusqu'à léger trouble. Au bout de 12 h on a obtenu de belles aiguilles, qui essorées et recristallisées plusieurs fois dans le même mélange, fondent à 71°-72° (proj.).

Analyse :

Trouvé N 5,16 et 5,23 Calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}$ 5,20

Les eaux-mères, évaporées, laissent une huile qui, amorcée par l'uréthane F. 115°, se prend en masse. Après 2 cristallisations dans un mélange benzène, éther de pétrole le point de fusion se fixe à 115°.

Acétate de méthyl-2-coumaran. — A un mélange de 10 g d'alcool et de 12 g de pyridine, on ajoute peu à peu, en refroidissant 12 g d'anhydride acétique. On maintient ensuite au bain-marie pendant 4 h, après quoi on ajoute un peu d'eau et chauffe encore 30 minutes pour détruire l'anhydride acétique en excès. On sépare la couche inférieure qu'on étend d'éther, lave à CO_2HNa , à H_2O et sèche sur SO_3Na .

A la distillation on obtient, sous 9,5 mm, à 147°-149°, 12 g d'acétate soit un rendement de 92 0/0.

Cette acétine est un liquide gras, d'odeur agréable. Elle bout à 146° sous 10 mm

$D_{16}^{20} = 1,1664$ $n_D^{20} = 1,5289$ R.M. obs. 50,76 Calc. 50,50

Analyse :

Trouvé C 68,26 H 6,31 Calculé C 68,75 H 6,25 pour $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2$.

Benzoate de méthyl-2-coumaran. — On chauffe au bain-marie pendant 4 h un

mélange de 10 g d'alcool, 30 cm³ de benzène anhydre, 14 g de CO₂K₂ sec et 10 g de chlorure de benzoyle.

Par distillation, on récupère 4 g d'alcool de départ et vers 213° sous 9,5 mm 10 g d'un liquide épais qui ne tarde pas à cristalliser. Recristallisé dans l'alcool puis dans un mélange éther, éther de pétrole, le benzoate forme de belles aiguilles, associées en houppes, fondant à 63° (proj.).

Analyse :

Trouvé C 75,24 H 5,63 Calculé C 75,59 H 5,51 pour C₁₄H₁₀O₂

Méthyl-2-benzofuran. — Dans une solution alcoolique et chaude de HOK, pris en excès, on fait tomber peu à peu le bromure de méthyl-coumaran. Il y a réaction immédiate avec séparation de BrK. On achève au bain-marie pendant 2 à 3 h. On ajoute alors de l'eau et chasse l'alcool en majeure partie.

La couche supérieure est séparée et la couche aqueuse extraite à l'éther. L'alcool distillé est rectifié avec une bonne colonne et le résidu est joint aux fractions précédentes. Le tout est séché sur SO₂Na₂ et distillé.

On recueille ainsi, à 88°-93° sous 19 mm avec un rendement presque théorique, la méthyl-coumarone. C'est un liquide mobile, d'odeur un peu poivrée, bouillant à 86° sous 17 mm et à 75°-76° sous 9 mm dont les constantes sont en bon accord avec celles que fournit la littérature (11).

Benzo-furfural. — On ajoute 23 g de méthyl-benzofuran à 19,1 d'anhydride sélénieux dissous dans 60 cm³ d'alcool et on chauffe à reflux pendant 20 h. On filtre pour séparer le sélénium précipité, chasse l'alcool et entraîne à la vapeur d'eau.

Il passe un liquide jaune clair, plus lourd que l'eau, qu'on extrait à l'éther, tandis qu'il reste une masse noire, visqueuse où l'on n'a pas trouvé d'acide dihydrocoumarilique.

La couche étherée, distillée sous 19 mm, abandonne :

A 88°-89° 8 g de méthyl-coumarone et vers 143° 4 à 5 g d'un produit aldéhydique à odeur faible de nitrobenzène qui est le benzo-furfural. Rectifié, il passe surtout à 140°-141° sous 17 mm en restant légèrement jaune. La littérature (13) donne comme point d'ébullition 130°-131° sous 13 mm.

Phénylhydrazone. — On traite 2 g de benzo-furfural en milieu acétique par 1,5 g de phénylhydrazine. La bouillie cristalline obtenue est lavée à l'eau, à CO₂HNa dilué à l'eau. Après 2 cristallisations dans l'éthanol, la phénylhydrazone constitue de fines aiguilles jaunes, qui contrairement aux indications de Tadeus et Reichstein (13) ne prennent pas une teinte rose dans l'obscurité. Elles fondent bien au point indiqué F. 136°-137° (proj.).

Analyse :

Trouvé N 11,74 Calculé 11,86 pour C₁₅H₁₁ON₂

Acétate de méthyl-benzofuran. — Dans un ballon muni d'un agitateur mécanique et d'un réfrigérant ascendant on introduit 55 g d'anhydride acétique, 72 g de méthylcoumarone et 24 g de SeO₂ finement pulvérisé (0,4 mol pour 1 mol à oxyder).

On maintient au bain-marie jusqu'à dissolution totale de SeO₂ (6 à 7 h) puis on chauffe au bain d'huile à 150° pendant 14 h. Après refroidissement on termine comme ci-dessus.

La couche étherée de l'extraction de l'entraînement à la vapeur d'eau fournit sous 15 mm :

15,5 g de produit initial et à 145°-150° 2,5 g d'acétate.

Des goudrons, également distillés sous 15 mm, on isole vers 105° quelques gouttes puis à 145°-155° 20 g environ d'acétate.

Il reste un résidu abondant, noir, d'odeur désagréable qui se décompose.

Cet acétate est un liquide d'odeur forte, bouillant à 149°-150° sous 14 mm.

$D_{4}^{20} = 1,185$ $n_D^{20} = 1,5550$ R.M. obs. 51,47 Calc. 50,03

exaltation due à la conjugaison des doubles liaisons.

Analyse :

Trouvé C 69,05 H 5,27 Calculé C 69,47 H 5,26 pour C₁₁H₁₀O₂

Benzofuryl-carbinol. — L'acétate précédent, saponifié au moyen de baryte hydratée, fournit le benzofuryl-carbinol. C'est un liquide incolore, un peu visqueux. Il bout à 149°-150° sous 14 mm.

$D_{4}^{20} = 1,178$ $n_D^{20} = 1,5874$ R.M. obs. 42,24 Calc. 40,66

Analyse :

Trouvé C 72,13 H 5,50 Calculé C 72,97 H 5,40 pour C₉H₈O₂

L'analyse est loin d'être satisfaisante et nous pensions parfaire la purification par cristallisation. Cet alcool, en effet, a été décrit (13) comme fondant à 26°. Mais il s'est refusé à cristalliser dans le mélange glace-sel. Refroidi dans la neige

carbonique il forme des houppes qui refondent aisément. Cependant les dérivés cristallisés suivants identifient bien ce composé.

p-Nitrobenzoate. — Préparé comme à l'ordinaire, il constitue des cristaux jaune pâle qui recristallisés dans l'alcool puis dans C_6H_6 fondent à 145° - 146° (proj.), ce qui est bien le point indiqué (13).

Phényluréthane. — Un mélange de 2,5 g d'alcool et de 2 g d'isocyanate de phényle abandonné à la température du laboratoire se prend peu à peu en une masse cristalline. Recristallisé dans un mélange benzène, éther de pétrole il se présente en fines aiguilles fusibles à 111° (proj.).

Analyse :

Trouvé N 5,39 Calculé 5,24 pour $C_{11}H_{11}O_2N$

Méthyl-2 bromo-3 benzofuran. — A 10 g de méthylcoumarone dilués dans 15 cm³ d'éther anhydre et refroidis à -12° on ajoute peu à peu du brome sec. La teinte jaune persistante est obtenue par addition de la quantité presque théorique de brome, soit 12 g et ceci sans que l'on observe de départ de BrH . Mais par retour à la température ambiante, le liquide fume et si on chasse le solvant au bain-marie le départ d'hydracide est abondant. Après quelques tours de distillation toute décomposition a cessé et on isole le monobromure. C'est un liquide clair dont l'odeur rappelle celle du bromobenzène. Ses constantes :

$Eb_{10,5} = 123^{\circ}$ $D_{16}^{20} = 1,473$ $n_D^{19} = 1,5832$ R.M. obs. 47,89 Calc. 46,90

diffèrent assez peu de celles déjà indiquées (11) :

$Eb_{10,5} = 124^{\circ}$ - 138° $D_{13} = 1,472$ $n_D^{20} = 1,584$

Action de $ClOH$ sur la méthyl-coumarone. — A une solution de chlorurée, préparée selon Detceuf, on ajoute par petites portions la quantité théorique de méthylbenzofurane. Il y a échauffement et au bout de 3 h d'agitation la réaction est complète.

La chlorhydrine ne peut être distillée sans décomposition. Le produit brut, chauffé pendant 5 h en tube scellé à 140° , avec la diéthylamine en solution benzénique, abandonne peu de cristaux de chlorhydrate d'amine. Des produits de la réaction on isole bien quelques gouttes d'un produit aminé bouillant vers 145° - 150° sous 20 mm. Il réagit sur ICH_3 sans donner de dérivé cristallisé.

Pyrolyse de l'acétate de méthyl-2 coumaran. — La pyrolyse a été effectuée à 510° - 520° dans un tube pyrex, rempli de coton de verre, où l'on fait passer 20 g d'acétate en 1 h. Il se condense un liquide jaune, qu'on étend d'éther, lave avec une solution de CO_2HNa et sèche sur SO_3Na_2 . Après une nuit de repos la solution est devenue noirâtre.

Par rectification, sous 17 mm, on a obtenu :

a) Une fraction de 2 à 3 g, non identifiée, bouillant à 69° et présentant les constantes de :

$D_{16}^{19} = 1,087$ $n_D^{19} = 1,5636$

Elle fixe le brome en donnant des cristaux qui se sont résinifiés à l'air;

b) A 80° - 86° environ 6 g.

La portion bouillant plus haut n'a pas été rectifiée.

De la fraction (b) on a isolé un cœur bouillant à 85° sous 17 mm, à odeur forte, dont les constantes :

$D_{16}^{18} = 1,0595$ $n_D^{18} = 1,5579$

sont assez voisines de celles de la méthyl-coumarone (11).

$Eb_{17} = 86^{\circ}$ $D_{11} = 1,050$ $n_D^{22} = 1,556$

mais, contrairement à ce dernier qui est stable, le produit ainsi isolé a déjà fortement jauni au bout de quelques minutes et l'on sait que les composés méthyléniques sont facilement oxydables. Sa constitution demanderait toutefois à être établie.

(1) H. NORMANT, C. R., 1944, 218, 683. — (2) HAMONET, C. R., 1904, 188, 875 et 1904, 189, 59; TALLMAN, J. Am. chem. Soc., 1934, 58, 126. — (3) R. PAUL, Bull. Soc. Chim. (4), 1933, 58, 423. — (4) ROBINSON et SMITH, J. Chem. Soc., 1936, p. 195. — (5) R. PAUL, Bull. Soc. Chim. (5), 1935, 2, 745; R. PAUL et H. NORMANT, Bull. Soc. Chim. (5), 1943, 10, 484. — (6) MADERNI, Thèse Pharmacie, Paris, 1934, p. 17. — (7) H. NORMANT, Thèse, Paris, 1942, 93 et Ann. de Chimie (11), 1942, 17, 346. — (8) A. WOHL, Ber., 1906, 39, 1951. — (9) R. PAUL, Ann. de Chimie (10), 1932, pp. 18, 378, 383. — (10) HENNINGER, Ann. de Chim. (6) 1886, 7, 220. — (11) ADAMS et RINDFUSZ, J. Am. Chem. Soc., 1919, 41, 648. — (12) CLAISEN, Ber., 1920, 53, 322. — (13) TADEUS et REICHSTEIN, Helv. Chim. Acta, 1930, 18, 1275. — (14) GUILLEMONAT, Ann. de Chimie (11), 1939, 11, 147. — (15) R. PAUL, Bull. Soc. Chim. (5), 1934, 1, 1399. — (16) STOERMER et KAHLERT, Ber., 1902, 85, 1633. — (17) WISBAUD et VAN PELT, Rec. Tr. Chim. des Pays-Bas, 1941, 80, 55. — (18) HURD et WISE, J. Am. Chem. Soc., 1936, 58, 2190. — (19) CLAISEN, Ann. der Chem., 1919, 418,

**N° 80. — Sur la constitution des liquides purs;
par Henri TRICHÉ (10.11.44.)**

Dans cette publication, l'auteur rassemble les propriétés générales des liquides dispersés dans plusieurs mémoires antérieurs. En partant des notions de volume apparent et de volume réel, on arrive à montrer que de nombreux liquides purs minéraux ou organiques possèdent les deux propriétés suivantes :

1° Le volume réel d'une molécule est égal à la somme des volumes des ions. Le cas du méthane en permet l'application à la Chimie organique et indique que les corps organiques possèdent cette première propriété tout en étant constitués par des ions très déformés. Le cas de l'acide chlorhydrique montre que certains liquides sont constitués par un ion positif complètement noyé dans un ion négatif;

2° Dans une famille de composés le rapport du parachor au volume réel de la molécule est une constante qui est le parachor de la famille; c'est un invariant pour cette famille. Cette deuxième propriété permet avec la première d'indiquer le principe d'une nouvelle méthode de calcul des rayons ioniques, ou de trouver la constitution des corps en utilisant les rayons ioniques de Goldschmidt.

Dans une famille l'enveloppement d'un ion positif paraît d'autant plus prononcé que le parachor de la famille est plus faible.

On a également dégagé pour les liquides une notion générale appelée isochorisme, présentant une certaine analogie avec celle de l'isomorphisme, mais paraissant plus générale.

La conclusion générale de cette étude est que les liquides purs minéraux ou organiques sont constitués par des ions dont les rayons ont été déterminés par Goldschmidt dans les cristaux.

L'étude suivante repose sur la distinction entre les notions de volume moléculaire apparent et de volume moléculaire réel. Le volume moléculaire défini par le rapport de la masse moléculaire M à la densité D est la somme des volumes occupés par les molécules et du volume des vides situés entre les molécules. Dans le cas d'un liquide formé d'ions, par exemple les halogénures alcalins fondus XM , on peut définir comme volume réel d'une molécule le volume de l'ensemble des ions $\text{X}^- \text{M}^+$.

On peut considérer comme évidente la propriété suivant laquelle le volume réel d'une molécule est égal à la somme des volumes des ions dont elle est formée; ceci n'implique pas d'ailleurs que les deux ions X^- et M^+ , par exemple, restent constamment rapprochés. En outre nous admettrons que la propriété d'additivité précédente se conserve, même si les ions sont déformés. Un ion est considéré en première approximation comme étant formé par une enveloppe plus ou moins déformable, mais non élastique et renfermant un fluide incompressible. On est donc conduit à énoncer la propriété suivante :

Première propriété. — Le volume réel d'une molécule constituée par des ions est égal à la somme des volumes des ions, même s'ils sont déformés.

Cette propriété est à rapprocher de la loi de Kopp suivant laquelle les volumes moléculaires des liquides au point d'ébullition ont un caractère additif. Ils sont souvent égaux à la somme des volumes atomiques. Les volumes moléculaires envisagés sont les volumes moléculaires apparents.

D'autre part, Sugden a montré que les parachors sont proportionnels aux volumes critiques, ce qui revient à comparer les liquides à des températures pour lesquelles les tensions superficielles sont égales à 1. Les liquides, à ces températures, sont dans des états correspondants. Comme dans le cas précédent, c'est toujours du volume moléculaire apparent qu'il s'agit. Ainsi que le remarquent Hunter et Samuel (1), la différence entre le parachor et la réfraction moléculaire est la relation directe qui existe entre celle-ci et les constantes atomiques qui découle de la formule de Lorentz Lorenz, tandis que la base du parachor est une formule empirique dont la relation avec les constantes atomiques est encore inconnue. Déjà la remarque de Sugden fait prévoir que l'on peut assimiler le parachor à un volume bien que cette opinion ne soit pas admise par Ferguson.

On peut également faire la remarque assez curieuse que les parachors atomiques du chlore (51,3), du brome (68,0) ou de l'iode (91,0) sont proportionnels au cube des rayons des ions Cl^- (1,81 Å), Br^- (1,96 Å), I^- (2,20 Å), bien que ces parachors atomiques aient été déterminés au moyen des dérivés halogénés organiques.

$$54,3/5,93 = 68/7,53 = 91/10,65 = 9,1$$

Il faut remarquer que les propriétés d'additivité constatées soit par Kopp (volumes moléculaires au point d'ébullition), soit par Sugden (volume moléculaire pour la tension superficielle égale à 1) ont été observées surtout pour les liquides organiques.

En comparant la première propriété suivant laquelle le volume réel d'une molécule est égal à la somme des volumes des ions et l'idée de Sugden suivant laquelle le parachor est assimilé à un volume apparent (volume apparent lorsque la tension superficielle est égale à 1) on est conduit à énoncer (et à vérifier) une deuxième propriété.

Deuxième propriété. — *Les volumes apparents mesurés à des températures pour lesquelles les tensions superficielles sont égales, sont proportionnels aux volumes réels.*

Il faut préciser dans quelles limites cette loi est vérifiée et concilier le fait que les volumes apparents ou parachors s'appliquent surtout aux corps organiques tandis que la notion de volume réel est définie pour les composés ioniques.

Si cette deuxième propriété est exacte, il est naturel de chercher d'abord sa vérification dans chaque famille de corps ayant des propriétés voisines.

Soit K le coefficient de proportionnalité, V_a le volume apparent, V_r le volume réel. L'hypothèse à vérifier est $V_a = K V_r$. Pour une famille de corps considérée, cette égalité n'est pas définie si l'on ne précise pas à quelles températures on compare les liquides. L'expression du parachor est :

$$P = \frac{M}{D} \gamma^{1/4} = V_a \gamma^{1/4}$$

Dans cette expression simplifiée on a supposé que la température est assez basse pour que la densité de vapeur soit négligeable devant la densité du liquide.

En remplaçant V_a par $K \cdot V_r$ dans l'expression du parachor :

$$P = K \cdot V_r \gamma^{1/4}$$

le volume V_r peut être explicité en fonction des rayons des ions :

$$V = 4/3 \pi r^3$$

L'expression du parachor devient

$$P = K \cdot 4/3 \pi r^3 \gamma^{1/4}$$

ou :

$$P = K' \pi r^3 \gamma^{1/4}$$

en posant

$$K' = 4/3 \pi K.$$

Pour une même famille de composés, les parachors sont donc entre eux dans le même rapport que les volumes réels mesurés à des températures pour lesquelles les tensions superficielles sont égales.

Supposons, comme Sugden, que la comparaison des liquides soit faite à des températures telles que les tensions superficielles soient égales à 1. Nous allons indiquer les constantes K' trouvées dans ces conditions, c'est-à-dire les rapports $P/\pi r^3$, pour chaque famille en vérifiant qu'ils sont constants.

Tableau des parachors des familles.

Halogénures alcalins (sauf F et Li):		Carbures saturés	9,2
Chlorures	18,7	Dérivés halogénés (carb. sat.)	9,2
Bromures	17,4	Nitriles, carbylamines (aliph.)	9,6
Iodures	15,7	Éthers thiocyaniques	10,7
Nitrates alcalins	19,6	Oxyde et sulfure d'éthyle	9,3
Métaphosphates alcalins	22,3	Sulfate d'éthyle et de méthyl	10,6
Sulfates alcalins	22,6	Amines	7,6
Molybdates et tungstates al.	25,7		
Chlorures alcalino-terreux	12,9		
Nitrates alcalino-terreux	17,0		
Chlorures As, Sb	11,9		
Chlorures Sn, Ge, Ti	11,0		
Bromures Sn, Ge	10,4		
Acides halogénés	8,1		
NH ₃ , PH ₃ , AsH ₃	7,1		

Le parachor d'une famille est la moyenne des parachors spécifiques des composés de cette famille (3), (10).

Mais avant d'effectuer ces rapports, remarquons que le parachor est une expression indépendante de la température, tandis que le rayon ionique dépend de la température. On peut cependant trouver une justification en remarquant qu'on peut assimiler approximativement la dilatation des ions à celle des cristaux. Dans ces derniers, ces ions sont au contact, mais dans les liquides la dilatation est due non seulement à la dilatation propre des ions, mais surtout à l'écartement de ces ions. Le liquide peut être considéré comme un état intermédiaire entre l'état solide où les ions ou les molécules sont en contact et l'état gazeux où les molécules sont très éloignées les unes des autres. Dans l'état gazeux la dilatation des parti-

cules est négligeable par rapport à la dilatation des espaces vides dues à l'éloignement de ces particules. On peut admettre que pour les liquides le volume de l'ion n'est pas négligeable par rapport au volume apparent, mais la dilatation des ions proprement dite est faible. D'autre part on compare des composés d'une même famille, c'est-à-dire des composés ayant des propriétés chimiques analogues, on peut dire qu'ils sont plus ou moins homéomères (2), en particulier leurs coefficients de dilatation à l'état solide (sous pression constante) sont voisins. On peut donc adopter comme valeurs des rayons ioniques celles qui ont été déterminées par Goldschmidt à la température ordinaire.

Notion de parachor spécifique. Parachor d'une famille. — Pour montrer que dans certaines conditions de températures et pour une famille de corps, le volume apparent est proportionnel au volume réel, on est donc conduit à faire le rapport $P/\Sigma r^3$ P étant le parachor, r étant le rayon d'un ion. Nous avons désigné cette expression par parachor spécifique, c'est en quelque sorte le parachor par unité de volume de la molécule. Nous avons adopté comme rayons ioniques ceux de Goldschmidt trouvés expérimentalement ou à défaut ceux de Pauling calculés théoriquement. Le tableau ci-joint des parachors spécifiques justifie les considérations précédentes puisque chaque famille est caractérisée par un parachor spécifique assez bien défini qu'on peut appeler parachor de la famille.

Dans une publication précédente (3) il a été indiqué les relations entre les valeurs du parachor spécifique et les analogies des propriétés chimiques. En particulier la notion de parachor spécifique permet de retrouver la classification générale en métaux et métalloïdes.

Les parachors spécifiques étant constants pour une même famille, on peut donc conclure que la deuxième propriété est bien vérifiée.

Généralisation de la première propriété. — Nous avons indiqué que le volume d'une molécule ionique est égal à la somme des volumes des ions, même si ces ions sont déformés. Ceci peut être généralisé ou appliqué à deux cas particulièrement importants : les acides halogénés (ClH) et le méthane.

L'interprétation de la réfraction moléculaire et la valeur de la distance des noyaux H-Cl avait conduit à considérer la molécule d'acide chlorhydrique comme étant formée par un ion Cl^- dans lequel a pénétré l'ion H^+ . Cependant on a admis ensuite que la molécule non ionisée est une combinaison homopolaire, la liaison étant assurée par un doublet d'électrons. Ce doublet serait d'ailleurs plus rapproché de l'atome de chlore que de l'atome d'hydrogène, ce qui expliquerait la polarité de la molécule qui est un dipole.

Dans un mémoire précédent (4) nous avons vu que l'application de la deuxième loi à la famille des acides halogénés confirme la première interprétation suivant laquelle les acides halogénés seraient constitués par un ion halogène négatif et un ion H^+ . En désignant par x le rayon de l'ion H^+ et par P_s le parachor spécifique de la famille :

$$\Sigma r^3 = \frac{67,8}{x^3 + (1,81)^3} = \frac{81,4}{x^3 + (1,96)^3} = \frac{105,3}{x^3 + (2,20)^3} = P_s$$

(HCl) (HBr) (HI)

Les parachors de ClH et BrH donnent $x = 1,27 \text{ \AA}$, ceux de BrH et de IH donnent $x = 1,46 \text{ \AA}$. Ces résultats sont obtenus en utilisant les première et deuxième propriétés. Pour l'acide chlorhydrique, le résultat est confirmé par l'étude aux rayons X. Natta trouve que la maille contient 4 molécules et a le volume suivant :

pour HCl $162, 10^{-24}$ et $154,7 10^{-24} \text{ cm}^3$
 HBr $192, 10^{-24}$ et $190 10^{-24} \text{ cm}^3$

suitant la température.

Les résultats obtenus à l'aide de la deuxième propriété permettent de calculer le volume réel de la maille. On trouve pour ClH $135,5 10^{-24}$ et pour BrH $178,05$ ou $160,30 10^{-24}$ suivant la valeur adoptée pour Σr^3 . On vérifie que les volumes réels dans la maille sont inférieurs aux volumes correspondants des mailles.

Cette vérification à l'aide des rayons X est encore plus complète si l'on considère l'analogie de la molécule d'acide chlorhydrique et celle d'argon. Les rayons de l'atome d'argon et de la molécule d'acide chlorhydrique sont égaux ($1,92$ et $1,93 \text{ \AA}$). Comme ces deux corps sont très voisins au point de vue cristallisation, on peut admettre que la molécule ClH est approximativement sphérique. Connaissant son volume et le rayon de l'ion Cl^- , on trouve pour le rayon de l'ion H^+ $1,08 \text{ \AA}$. Étant donné que la molécule ClH n'est pas rigoureusement sphérique puisque la réfraction moléculaire indique une grande déformation de l'enveloppe électronique de Cl^- par l'ion H^+ et que la valeur $1,27 \text{ \AA}$ obtenue au moyen des parachors est un rayon moyen intermédiaire entre celui de H^+ dans ClH et dans BrH , on peut conclure que la concordance entre les valeurs trouvées $1,27$ et $1,08 \text{ \AA}$ est acceptable.

Rappelons que le rayon de Cl^- est de $1,81 \text{ \AA}$ et que la distance des noyaux H-Cl

est de 1,265 Å, on en conclut que la première loi s'applique à un ensemble d'ions non étudié jusqu'ici : celui où l'un des ions a pénétré dans un autre ion.

Nous avons remarqué ailleurs que plus un ion positif est enveloppé, plus le parachor spécifique est faible. Or pour les acides halogénés il est voisin de 8, plus faible que ceux des composés où l'anion est enveloppé, par exemple SnCl_4 , 11,3. Ce qui est encore une confirmation de l'enveloppement prononcé de l'ion H^+ .

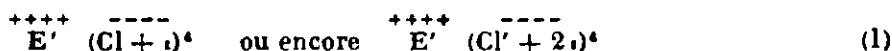
La première propriété doit donc être complétée.

Première propriété généralisée. — *Le volume réel d'une molécule constituée par des ions est égal à la somme des volumes des ions, même s'ils sont déformés ou si l'un des ions est à l'intérieur d'un autre ion.*

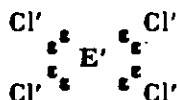
Application des lois précédentes aux corps organiques. — Remarquons d'abord qu'on divise les liaisons en deux groupes : les liaisons ioniques ou par électrovalence et les liaisons covalentes ; mais il ne paraît pas *a priori* contradictoire que dans un composé formé d'ions existe une liaison covalente. En d'autres termes les deux notions d'électrovalence et de covalence ne paraissent pas incompatibles.

Dans cet ordre d'idée on peut citer les travaux de Fajans (5). D'après cet auteur la combinaison dite atomique est une combinaison ionique conditionnée par une polarisation très forte. A. Tian, dans son livre (6) expose le passage de la valence chimique ou covalence à la valence ionique. Après avoir indiqué les deux types de valence, il ajoute : « Toutefois il ne faut pas considérer les valences ioniques et chimiques comme radicalement différentes, car l'expérience montre qu'en chimie organique on passe souvent insensiblement de l'une à l'autre. » Considérons les composés de formule Cl_4C , Cl_4Si , Cl_4Sn , Cl_4Ti . Désignons par E l'atome tétravalent par E' le même atome privé de ses quatre électrons de valence, par Cl' l'atome de chlore privé d'un électron et enfin par • un électron.

Le composé tétrachloré ionisable sera figuré par :



Au contraire, le composé non ionisable devra être représenté par le schéma comportant 4 doublets :



dans lequel on constate bien l'existence de 5 édifices atomiques comportant chacun 8 électrons périphériques : 4 fois l'ensemble $(\text{Cl}' + 2\bullet)$ et le groupe central $(\text{E} + 8\bullet)$

Supposons que dans cette molécule les 4 groupes $(\text{Cl}' + 2\bullet)$ s'éloignent progressivement du centre où il ne restera plus que l'ion E' on passera du schéma (2) au schéma (1), c'est-à-dire insensiblement de la valence chimique à la valence ionique.

Cette représentation rend bien compte des relations entre les deux espèces de valence ; elle permet de prévoir que le volume d'une molécule E Cl_4 est le même

quelle que soit la distance des groupes $\text{Cl}' + 2\bullet$ du centre constitué par E. Rapprochant cette discussion des conclusions de Fajans suivant lesquelles une combinaison atomique est une combinaison ionique conditionnée par une polarisation très forte, on est conduit à émettre l'hypothèse que dans les composés organiques il existe des groupements de noyaux et d'électrons analogues aux ions et que la déformation des ions ne modifie pas sensiblement leur volume. La première propriété généralisée subsisterait donc même dans le cas où les ions sont très déformés.

D'autre part, dans une publication récente, P. Pascal (7) apporte d'importants résultats qui renforcent cette conception. Etudiant les anomalies magnétiques des dérivés halogénés organiques il montre « que la dernière anomalie s'explique et parfois de façon quantitative par la déformation mutuelle des nuages électro-niques contigus, au moins dans les composés organiques.

Les liaisons électroniques qui s'établissent entre le carbone et un halogène donnent au premier une structure voisine de celle de l'ion C^{++++} et au second la structure de l'ion X^- ».

Cas du méthane. — Le remplacement facile d'un hydrogène par un halogène conduit à admettre avec Laurent que ces deux éléments y jouent le même rôle. Cependant Dumas repousse cette hypothèse et, de nos jours, les chimistes n'admettent pas que le chlore, élément électronégatif, remplace l'hydrogène électro-positif.

Pour lever cette contradiction il vient naturellement à l'esprit l'idée que l'hydrogène n'est pas électropositif dans le méthane. Avant la découverte des hydrures alcalins, où l'on a démontré sans ambiguïté que l'hydrogène joue le rôle d'un halogène, on ne connaissait guère que les ions hydrogènes positifs ; il n'est donc

pas absurde actuellement de supposer que dans les carbures saturés, par exemple, l'hydrogène est négatif.

C'est ce qu'on peut montrer pour le méthane en appliquant la première loi. Mooy (8) a trouvé que le méthane cristallise dans le système cubique à faces centrées. Le côté a a pour valeur 5,89 Å; d'autre part il y a isomorphisme entre le méthane et le krypton solide (9), ce qui indique que la molécule de méthane est sphérique comme l'atome de krypton. Leurs rayons ont respectivement pour valeurs 2,08 et 2,01 Å.

On connaît donc le volume de la molécule de méthane et en appliquant la première loi nous trouverons la constitution de cette molécule. On peut faire 3 hypothèses. Le méthane est constitué par un atome de carbone et 4 atomes d'hydrogène ou par un ion C^{++++} et 4 ions H^+ ou par un ion C^{++++} et 4 ions H^- . Les deux premières hypothèses sont incompatibles avec la valeur 2,08 Å du rayon de la molécule tandis que la troisième hypothèse conduit à la valeur 1,31 Å pour le rayon de l'ion H^- , la valeur de Goldschmidt étant de 1,27 Å. L'accord entre ces deux valeurs permet donc de conclure que la première loi s'applique aux molécules dont les ions sont très déformés. En même temps il fournit un argument supplémentaire pour la représentation du méthane par un ion C^{++++} et 4 ions H^- , représentation analogue à celle que P. Pascal admet pour le tétrachlorure de carbone.

Cas des dérivés halogénés organiques. — La constitution de ces dérivés se déduit de celle du méthane : un ion C^{++++} et 4 ions négatifs monovalents (hydrogène ou halogènes).

Les composés CCl_4 et $CHCl_3$, (parachors 219,6 et 183,2) ayant des propriétés chimiques analogues forment une famille. Connaissant les rayons ioniques de C^{++++} et H^- (valeurs de Goldschmidt) on trouve pour le rayon ionique de Cl^- 1,82 Å (valeur de Goldschmidt 1,81 Å).

Au moyen des parachors de $CHBr_3$, 221,9 et $CHCl_2Br$, 196,8 on trouve pour la valeur du rayon ionique de Br^- 1,954 au lieu de 1,96 Å.

Les composés CHI_3 (146,2) et $CHBr_2I$ (221,9) fournissent pour I^- la valeur 2,15 Å (valeur de Goldschmidt 2,20 Å).

La constitution ionique des dérivés halogénés organiques est donc vérifiée par la deuxième loi.

Autres composés organiques. — Dans un autre mémoire (10) l'application des deux lois à différents composés organiques a confirmé cette constitution ionique : amines, éthers isocyaniques, éthane, sulfate d'alcoyle, oxyde et sulfure d'éthyle; et, bien que la représentation soit moins simple, à l'acide cyanhydrique, aux cyanures, nitriles, carbylamines. On utilise la première loi généralisée : pénétration d'ions positifs dans un ion négatif.

Les deux lois indiquées s'appliquent bien aux corps organiques et permettent d'attribuer à ces derniers une constitution ionique. Ceci ne signifie pas d'ailleurs que seul le type de liaison ionique existe; la déformation des ions en chimie organique explique la mise en commun facile de 2 électrons.

Nouvelle méthode calcul des rayons ioniques. — A titre de curiosité on peut indiquer les grandes lignes d'une nouvelle méthode de calcul des rayons ioniques. Son originalité principale est de reposer sur des mesures effectuées sur des corps organiques. Le point de départ de la méthode est la détermination du rayon de la molécule de méthane. La seule hypothèse consiste à supposer que le volume de l'ion C^{++++} est négligeable par rapport à celui des 4 ions H^- .

Ensuite on calcule les rayons des ions halogènes au moyen de dérivés halogénés organiques. Connaissant ces rayons on peut calculer le rayon de l'ion H^+ dans les acides halogénés. On peut ainsi calculer de proche en proche différents rayons ioniques. Cependant il ne paraît pas pour l'instant utile de développer cette méthode en temps que méthode indépendante, car la précision est inférieure à celle de Goldschmidt pour certaines déterminations. Il est en effet nécessaire qu'une famille de corps soit bien définie, pour que les parachors spécifiques de tous les corps de la famille aient la même valeur; ceci n'est évidemment réalisé qu'avec une précision plus ou moins grande. Les halogènes ou les métaux alcalins présentent de grandes analogies mais ne sont cependant pas identiques.

Ce n'est donc pas comme méthode indépendante et générale qu'elle sera appliquée, mais au contraire comme méthode restreinte employée à une étude de constitution déterminée et en utilisant les valeurs des rayons ioniques de Goldschmidt.

Enveloppement. — Nous avons indiqué à propos des composés minéraux que le degré d'enveloppement d'un ion positif par des ions négatifs se traduisait par un parachor spécifique d'autant plus petit que l'enveloppement est plus prononcé. Ceci est vérifié pour les corps organiques dont l'enveloppement des ions positifs est facilité par la déformation des ions négatifs. Les parachors spécifiques varient entre 7,2 et 10,9 depuis les amines en passant par les carbures saturés, les dérivés halogénés des carbures saturés, les nitriles, les carbylamines, l'oxyde et le sulfure d'éthyle (Ps un peu supérieur à 9), jusqu'aux éthers thiocyaniques, aux sulfates d'éthyle et de méthyle.

« *Isochorisme* ». — On peut désigner par cette expression une notion qu'on peut rapprocher de l'isomorphisme. Tandis que celui-ci s'applique à l'état solide, la nouvelle notion s'applique à l'état liquide. « Isochor » signifie même espace. Deux composés isochors à l'état liquide ont des molécules qui ont le même espace pour se mouvoir, à condition de faire les comparaisons en prenant pour unité le volume réel d'une molécule; il s'agit évidemment d'un espace moyen. La notion d'isochorisme paraît plus générale que celle d'isomorphisme, c'est ainsi que tous les bromures alcalins (sauf Li) sont isochors, mais ne sont pas tous isomorphes; même remarque pour les chlorures et les iodures. On peut donc conclure que des composés qui ont mêmes propriétés chimiques sont isochors.

Conclusions. — Les liquides purs minéraux (sels fondus) et organiques possèdent les deux propriétés suivantes :

Première propriété. — *Le volume réel d'une molécule constituée par des ions est égal à la somme des volumes des ions même s'ils sont déformés ou si l'un des ions positif est à l'intérieur d'un ion négatif.*

Deuxième propriété. — *Dans une famille de composés le rapport du parachor au volume réel de la molécule est une constante qui est le parachor de la famille.*

Ces deux propriétés appartiennent aux liquides minéraux et aux liquides organiques, on est donc conduit à la conclusion générale suivante :

Conclusion générale. — *Tous les liquides purs minéraux ou organiques sont constitués par des ions; ceux-ci peuvent être séparés, ou un ion positif peut être entouré par des ions négatifs déformés, ou un ion positif peut pénétrer à l'intérieur d'un ion négatif.*

(1) R. F. HUNTER et R. SAMUEL, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1935, **54**, 114-117. Quelques remarques sur l'interprétation du parachor. — (2) G. URBAIN, L'homéométrie. Identité des caractères physicochimiques de substances de compositions différentes. *Bull. Soc. Chim.* Conférence, 1937, **4**, 1612. — (3) H. TRICHÉ, Le parachor des composés ioniques. *C. R.*, n° 19, 1943, **216**, 641. Application du parachor à la classification des composés ioniques. *Bull. Soc. Chim.*, 1944, **11**, 149-154. — (4) H. TRICHÉ, Le rayon de l'ion H^+ et la constitution des acides halogénés. *C. R.*, n° 22, 1943, **216**, 737. Application de la notion de parachor spécifique à la détermination du rayon de l'ion H^+ , *C. R.*, 1943, **217**, 687. — (5) FAJANS, *K. Science*, 1930, **82**, 107. — (6) A. TIAN, Notions fondamentales de chimie générale et de physico-chimie, p. 95, Masson. — (7) P. PASCAL, Sur les anomalies magnétiques des dérivés halogénés organiques. *C. R.*, 1943, **217**, 657. — (8) MOOY, Structure cristalline du méthane. *Proc. K. Akad. Wetensk.*, Amsterdam, 1931, **84**, 550-553. — (9) VEITH et SCHRODER, Diagrammes de point de fusion de gaz condensés. *Z. physikal. chem.*, 1937, **179**, 16-22. — (10) H. TRICHÉ, Sur la représentation ionique de quelques composés organiques. *Bull. Soc. Chim.*, 1945, sous presse.

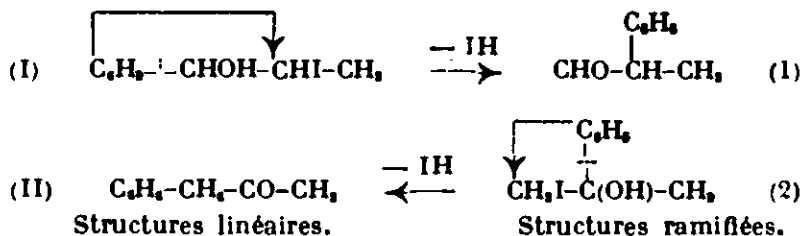
(Laboratoire de Chimie générale.
Institut de Chimie. Toulouse.)

N° 81. — Action des dérivés organomagnésiens sur les α -chlorocyclanones (1); par M. TIFFENEAU † (20.11.44.)

(Histoire d'une réaction.)

Je voudrais présenter ici l'un des aspects particuliers du problème général qui a été la préoccupation de toute ma vie et qui, aujourd'hui encore, reste pour moi des plus passionnant à cause des curieuses migrations de radicaux auxquelles il donne lieu, le problème des *transpositions moléculaires*.

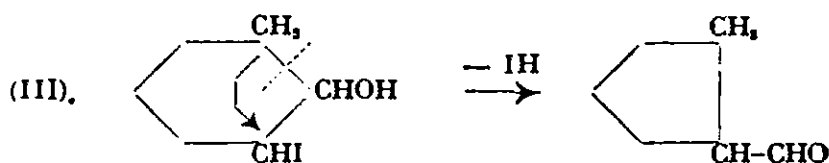
Je rappellerai que, sous ce nom, on a coutume de désigner des réactions dans lesquelles il se produit des phénomènes de remaniement dans l'enchaînement des atomes de carbone, aboutissant à un changement profond dans la structure du squelette carboné des composés organiques, si bien qu'une chaîne linéaire devient ramifiée et inversement une chaîne ramifiée devient linéaire.



Il y a, dans les deux cas, rupture entre le phényle et le carbone auquel il est fixé (trait pointillé), puis migration de ce radical vers le carbone voisin (flèche pointillée).

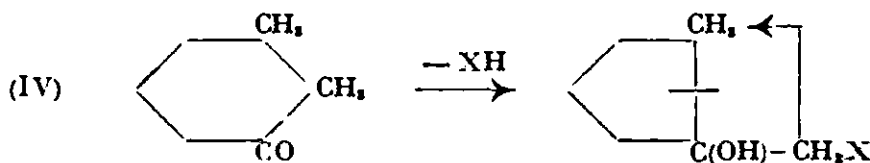
(*) Cette étude est extraite de la dernière leçon que j'ai faite le 27 février dernier pour clôturer mon enseignement à la Faculté de Médecine de Paris.

Ces changements de structure sont plus typiques encore lorsqu'on les envisage dans les composés cyclaniques où l'on constate qu'un cycle simple peut être transformé en un cycle inférieur substitué (III) et, inversement, un cycle substitué transformé en un cycle supérieur (IV).



Passage d'un cycle hexagonal à un cycle pentagonal (3).

(Régression de cycle)

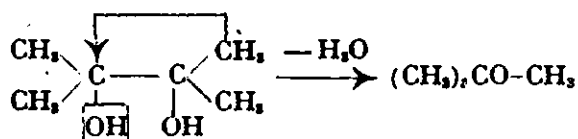


Passage d'un cycle pentagonal à un cycle hexagonal (4).

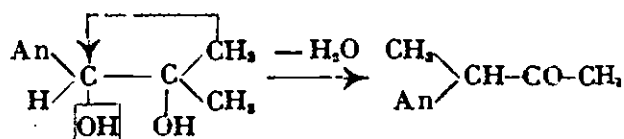
(Extension de cycle.)

Ici encore, il y a rupture du cycle (trait pointillé) et le chaînon ainsi rompu vient se fixer sur un autre chaînon, soit à l'intérieur du cycle, ce qui en produit le raccourcissement, soit à l'extérieur, d'où extension du cycle. Les réactions qui produisent de telles transformations moléculaires sont assez limitées; elles consistent surtout en des déshydratations d' α -glycols, qui sont les réactions transpositrices les plus anciennement connues, mais aussi en des isomérisations d'époxydes, des déshalogénations d'halohydrines comme dans les exemples I à III rapportés ci-dessus et enfin en des désaminations d'aminoalcools comme dans l'exemple IV.

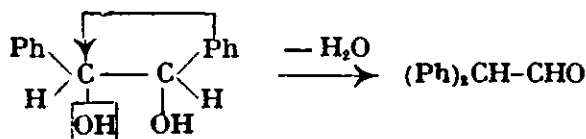
Pour classer ces réactions, j'ai proposé (5) les mots « semipinacolique et semihydrobenzoïque » qui permettent de rattacher ces réactions aux deux transpositions classiques, la transposition hydrobenzoïque et la transposition pinacolique qui se produisent, comme on le sait, au cours de la déshydratation de certains glycols (Ph = phényle et An = anisyle).



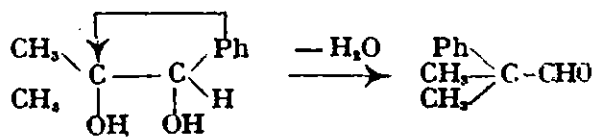
Transposition pinacolique (6).



Transposition semipinacolique (7).



Transposition hydrobenzoïque (8).



Transposition semihydrobenzoïque (9).

Toutes ces dénominations ont été universellement adoptées, comme l'a été celle de rétopinacolique (8) (10) que j'avais proposée dès 1907.

C'est uniquement à l'une des quatre réactions énumérées ci-dessus, la déshalogénéation des halohydrines, notamment des halohydrines qu'on obtient dans l'action des organomagnésiens sur les cétones α chlorées, que je me propose de consacrer ces lignes, non seulement parce que cette déshalogénéation se rattache au problème des transpositions moléculaires mais aussi à cause de son intérêt théorique propre et en raison des nombreuses erreurs d'interprétation auxquelles elle a trop souvent donné lieu.

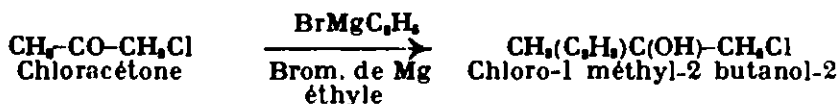
Ce sujet, qui concerne plus spécialement la formation et la déshalogénéation des chlorhydrines par des réactions magnésiennes, me tient tout particulièrement à cœur, d'une part, parce que c'est le premier travail que j'ai personnellement entrepris, il y a plus de quarante ans, et que j'y manifestais déjà le souci de résoudre certains problèmes théoriques comme celui du sens suivant lequel se fixe ClOH sur les composés éthyléniques dissymétriques (**) (11); d'autre part, parce que

(*) Les transpositions rétopinacoliques sont celles dans lesquelles les alcools pinacoliques dissymétriques ou leurs dérivés sont transformés en carbures non saturés symétriques ou moins dissymétriques.

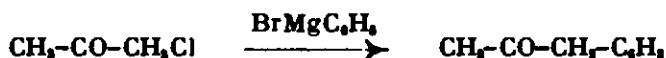
(**) Sur la constitution des chlorhydrines. Il est démontré dans cette note que dans la fixation de ClOH sur $(C_2H_5)_2(C_2H_5)HC=CH_2$, le chlore se place sur le carbone le moins substitué.

ce travail mit entre les mains de mon grand ami, Ernest Fourneau, les chlorhydrines qui lui servirent de point de départ pour la synthèse de nombreux amino-alcools et qui le conduisit en 1904 à la découverte du premier anesthésique local non cyclique, la stovaine, dont on sait qu'il lui a donné son nom traduit en anglais (stove) et dont il doit conserver seul la paternité (*).

Comme on le voit dans l'exemple formulé ci-dessous, l'action des dérivés organomagnésiens sur les cétones α chlorées est l'une des plus simples de la chimie organique, bien qu'elle soit accompagnée de réactions accessoires étudiées cinq ans après et conduisant en partie à l'alcool secondaire $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH} \cdot \text{CHOH} \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)$ (12).

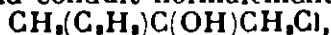


Je n'aurais aucune raison de revendiquer spécialement cette réaction si, un an plus tard, en 1903, elle n'avait donné lieu de ma part à une curieuse observation de transposition moléculaire, la première qu'on eut jamais réalisée avec des organomagnésiens. Si en effet on remplace dans la réaction ci-dessus le bromure de magnésium éthyle par le bromure de magnésium phényle et que l'on achève la réaction par chauffage au bain-marie, on constate que le produit obtenu après décomposition du complexe magnésien par l'eau, n'est pas la chlorhydrine que fournit la réaction effectuée à froid et décrite l'année précédente, mais exclusivement un produit cétonique, la phénylacétone (13).

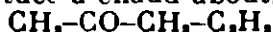


Au simple aspect de cette formule, on voit que dans cette réaction le radical du magnésien a pris la place du chlore si bien que l'on pourrait, comme on l'a fait maintes fois par la suite, en tirer la conclusion vraiment trop superficielle et simpliste qu'il s'agit d'une réaction de double échange.

Or, comme je l'avais montré l'année précédente, l'action du bromure de magnésium phényle effectuée à froid conduit normalement à la chlorhydrine :



de sorte que si la réaction effectuée à chaud aboutit à la phénylacétone :

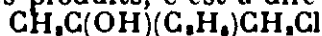


c'est que, dans une réaction secondaire, la chlorhydrine a subi un certain remaniement dont j'avais d'ailleurs nettement établi, dès cette époque, le caractère transpositeur non seulement en formulant comme résultant de la déshalogénéation du magnésiate de cette chlorhydrine (14) :



mais aussi en rappelant, dès le début de ma note, l'analogie que présente cette déshalogénéation magnésienne avec la déshalogénéation argentique de l'iodhydrine correspondante, signalée par moi un an auparavant (15).

Au surplus il suffit d'intervenir (**) (16) l'ordre d'emploi des réactifs, c'est-à-dire de faire agir l'iodure de magnésium méthyle sur la chloracétophénone, pour constater qu'on obtient les mêmes produits, c'est-à-dire à froid la chlorhydrine :



et à chaud la phénylacétone :



Il est clair qu'ici le radical de l'organomagnésien n'a pas pris la place de l'halogène, mais qu'il s'est fixé sur le carbonyle cétonique et que c'est secondairement que le phényle a émigré pour occuper la place devenue libre par le départ de l'halogène.

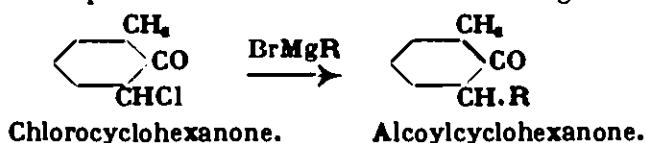
Il était ainsi démontré péremptoirement que la formation de phénylacétone ne

(*) La synthèse de la stovaine comporte trois réactions successives : l'une qui va être exposée dans les lignes suivantes et qui conduit à la chlorhydrine $\text{CH}_3\text{-C(OH)(C}_6\text{H}_5\text{)CH}_2\text{Cl}$; les deux autres dues à M. Fourneau concernent la transformation de cette chlorhydrine en aminoalcool et celui-ci en dérivé benzoylé. Cette double intervention, la mienne accessoire, celle de Fourneau capitale et décisive, a parfois conduit à associer nos deux noms dans la découverte de la stovaine. Il n'en est rien. Celle-ci doit être exclusivement rapportée au magnifique esprit inventif de M. Fourneau.

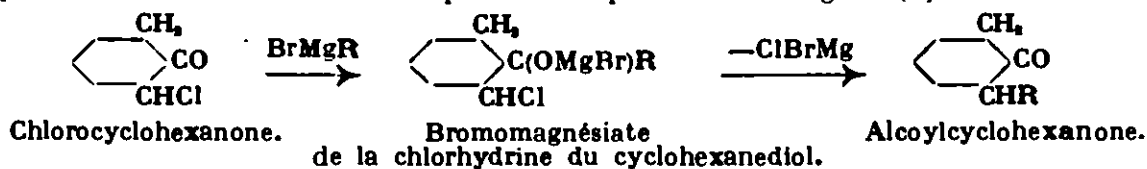
(**) C'est à cette technique que O. Sackur a eu recours dans mon laboratoire pour prouver, dans un cas où l'isolement de la chlorhydrine n'est pas possible, que ce n'est pas nécessairement le radical du magnésien qui prend la place de l'halogène, mais uniquement le radical doué des plus fortes aptitudes migratrices.

résulte pas d'une réaction de double échange avec remplacement de l'halogène par le radical de l'organomagnésien, mais d'une transposition par migration du phényle, transposition que je rangeai longtemps après dans le type semipinacologique.

Or, trois ans plus tard, en 1906, Bouveault et Chéreau, reprenant l'étude de la même réaction mais en l'appliquant à la chlorocyclohexanone et en se conformant à l'habitude discutable prise par la plupart des chimistes d'achever les réactions de Grignard par un chauffage plus ou moins prolongé au bain-marie, obtiennent dans ces conditions des cyclohexanones substituées dans lesquelles l'halogène de la chlorocyclohexanone primitive est remplacé par le radical de l'organomagnésien, c'est-à-dire apparemment par une réaction de double échange.



Sans doute ces auteurs se montrèrent-ils des plus prudents en restant muets sur le mécanisme de la réaction, et en ne prononçant même pas le mot de double échange; toutefois ils ne songèrent pas à la formation d'une chlorhydrine intermédiaire et ils ne semblent pas avoir envisagé la seule explication possible, celle d'une transposition moléculaire avec migration du radical de l'organomagnésien qui vient ainsi secondairement prendre la place de l'halogène (*).



Ainsi, pendant de longues années, l'idée resta ancrée dans l'esprit de la plupart des chimistes que la réaction de Bouveault et Chéreau est une réaction de double échange, alors qu'en réalité elle comporte deux phases successives: l'une, normale, conduisant, comme toutes les réactions magnésiennes effectuées sur des composés cétoniques, à des alcools tertiaires mais avec conservation de l'halogène, c'est-à-dire à des chlorhydrines de glycols; l'autre, transpositrice, résultant de la déshalogénéation magnésienne de ces chlorhydrines et conduisant, après migration du radical R, à des cétones dans lesquelles ce radical occupe la place où était fixé l'halogène dans la cétone chlorée initiale.

C'est seulement près de vingt ans plus tard, en 1924, que cette réaction fut reprise par Godchot et Bedos, non point pour en approfondir le mécanisme qui ne leur semblait pas discutable (**)(7), mais en vue d'obtenir les deux diméthyl-2.2 cyclohexanones *cis* et *trans* que ces auteurs pensaient pouvoir préparer à partir des deux chloro-2 méthyl-5 cyclohexanones diastéréoisomères. Toutefois, comme ils estimaient que cette formation a lieu par remplacement direct de Cl par CH₃, c'est-à-dire par double échange, ils crurent avoir obtenu les deux cétones diastéréoisomères qu'ils recherchaient et ils ne songèrent, à aucun moment, à envisager les deux phases de la réaction indiquées par moi dès 1903: formation initiale de chlorhydrine et transposition ultérieure de celle-ci.

Chose curieuse, de ces deux phases, ce ne fut pas la première dont le mécanisme fut élucidé tout d'abord, bien qu'elle fut la plus facile à contrôler puisqu'il suffisait simplement d'isoler la chlorhydrine ainsi que je l'avais fait, en 1903, en série cyclique et comme je me décidai à le faire en 1934 pour la série cyclanique. C'est donc seulement la seconde phase de la réaction, c'est-à-dire la phase transpositrice, qui fut éclaircie la première et encore par une voie détournée dans laquelle l'étude de la déshalogénéation magnésienne d'une chlorhydrine de cyclanediol montra que cette réaction peut s'accompagner d'un raccourcissement de cycle.

En effet, Godchot et M^{lle} Cauquil montrèrent, au début de 1928, qu'en faisant agir les organomagnésiens sur la chlorhydrine du cycloheptanediol (***) (18), toujours dans le but de remplacer le chlore par le radical du magnésien, on obtient, en présence d'un excès de magnésien, non pas l'alcoylcycloheptanol attendu, mais bien un alcool de la série cyclohexanique (19), ce qui impliquait que la réaction comportait un raccourcissement de cycle résultant d'une rupture du cycle initial

(*) Bien que je fusse personnellement intervenu à l'époque auprès de Bouveault celui-ci ne se décida pas, jusqu'à sa mort survenue en 1908, à reprendre l'étude de cette question.

(**) Dans ces publications, les auteurs considèrent toujours la réaction de Bouveault et Chéreau comme résultant d'un double échange.

(***) La même constatation de raccourcissement de cycle fut faite peu de temps après pour la série cyclohexanique non seulement par Godchot et Bedos pour ce qui concerne l'action de IMgCH₃ sur le chlorocyclohexanol, mais, aussi, par Vavon et Mitchovitch qui signalèrent un raccourcissement de cycle identique dans l'action du chlorure de magnésium cyclohexyle sur la même chlorhydrine.

suivie d'une fermeture sur un autre CH, du cycle. En définitive il s'agissait d'une transposition moléculaire évidente que Godchot et Cauquil constatèrent et qu'ils crurent appartenir à un type spécial; ils allèrent même jusqu'à proposer un mécanisme nouveau ne se rattachant à aucun des types jusque-là connus et ne pouvant par conséquent pas être considéré comme très vraisemblable.

C'est alors seulement que j'intervins à titre privé dans cette question en informant M. Godchot que le mécanisme ainsi proposé ne me paraissait pas acceptable et qu'une interprétation rationnelle découlant de mes travaux antérieurs semblait seule possible. J'envisageai notamment la formation intermédiaire d'aldéhyde cyclohexylformique que IMgCH_2 transformait ensuite en alcool secondaire. M. Godchot reprit ses expériences sans employer un excès de magnésien et, après avoir caractérisé l'aldéhyde en question, reconnut la justesse de mes vues (19).

Il y avait donc lieu de reprendre l'étude de cette réaction; elle le fut surtout par Vavon et ses collaborateurs qui examinèrent non seulement l'action de IMgCH_2 (*) (20) et de BrMgC_2H_5 (21) déjà réalisée par Bouveault et Chéreau en 1906, mais aussi celle d'un autre magnésien BrMgC_2H_5 (22).

Dans chacun de ces trois cas, ces auteurs obtinrent non plus comme Bouveault et Chéreau un seul produit, l'alcoylcyclohexanone, mais une autre cétone, un acidylcyclopentane, résultant, comme dans les cas ci-dessus, d'un raccourcissement de cycle.

Ici la transposition était évidente et ne pouvait pas être écartée. Mais l'un continua néanmoins, comme par le passé, à admettre que l'autre cétone formée dans la réaction, l'alcoylcyclanone, résultait d'un double échange (23).

C'est alors que je me décidai à intervenir dans le débat et, dès l'année 1932, dans une note consacrée surtout à la déshalogénéation argentique des iodhydrines de cyclanediols (24), je montrai que, notamment dans le cas du méthyl-1 iodo-2 cyclohexanol-1, cette déshalogénéation argentique présente la plus grande analogie avec la déshalogénéation magnésienne qu'on observe dans la réaction de Bouveault et Chéreau avec IMgCH_2 , et telle que venait de la décrire M^{me} Perlin-Borrel. Ces deux réactions donnent en effet naissance l'une et l'autre, d'une part, à la méthylcyclohexanone de Bouveault et, d'une part, à l'acétylcyclopentane, et toutes deux résultent d'une transposition semipinacolique analogue à celle que j'avais décrite en 1903 et qui consistait, comme je l'ai rappelé ci-dessus, dans la formation de phénylacétone par action de BrMgC_2H_5 sur la chloracétone.

Toutefois ce ne fut que deux années plus tard, lorsque je me fus assuré le concours de ma distinguée collaboratrice, M^{lle} Tchoubar, qu'il me fut permis d'intervenir directement dans cette question en reprenant méthodiquement l'étude de la réaction de Bouveault et Chéreau, c'est-à-dire en isolant dans chaque cas la chlorhydrine formée et en soumettant ultérieurement celle-ci à la déshalogénéation magnésienne. Les trois cas étudiés par nous concernaient non seulement la réaction entre la chlorocyclohexanone et deux des magnésiens étudiés par Bouveault (tous deux repris récemment par M^{me} Perlin-Borrel pour IMgCH_2 , et par Mitchovitch pour BrMgC_2H_5), mais aussi l'action de IMgCH_2 sur les chloro-méthyl-cyclohexanones étudiées par Godchot et Bedos en 1924.

Dans tous ces cas, l'opération étant conduite à froid et en introduisant le magnésien dans la chlorocyclanone, c'est-à-dire en n'opérant jamais en présence d'un excès de magnésien, nous pûmes isoler les chlorhydrines et constater, d'une part, que celles-ci ne contiennent aucun produit cétonique d'où absence de réaction secondaire conduisant aux alcoylcyclanones; d'autre part, que ces chlorhydrines sont constituées soit par l'un seulement des deux diastéréoisomères possibles, le *cis* et le *trans*, soit par leur mélange (*), mais avec prédominance de l'un d'eux,

(*) L'action de IMgCH_2 fut également examinée sur une autre cétone α chlorée par Cornubert et Borrel.

(*) Cette formation des deux chlorhydrines diastéréoisomères, avec prédominance exclusive ou relative de l'une d'entre elles, a pu être établie expérimentalement soit par leurs constantes physiques ainsi que celles de leurs dérivés (phényluréthanes, nitrobenzoates, etc.) ou de leurs produits de transformation (époxydes); soit par leurs différences de réactivité vis-à-vis des agents de déshalogénéation alcaline, notamment pour les chlorhydrines des cyclanediols où Bartlett a constaté que la potasse à froid est sans action sur les *cis* alors qu'elle transforme les *trans* en époxydes; soit encore, comme on le verra plus loin, par la nature des produits fournis par leur déshalogénéation magnésienne qui, en série cyclanique (Tiffeneau et Tchoubar), sont différents pour les *trans* (formation de cétones extracycliques avec raccourcissement du cycle) et pour les *cis* (formation de cétones intracycliques avec conservation du cycle). Théoriquement, ces faits confirment l'observation que nous avons faite antérieurement avec Jeanne Lévy concernant la formation tantôt exclusive (*Bull. Soc. Chim.*) tantôt prédominante (2) de l'un des deux diastéréoisomères lorsqu'on fait agir un organomagnésien sur les cétones présentant un carbone asymétrique au voisinage du CO, cette formation exclusive ou seulement prédominante résultant de l'influence inductrice plus ou moins forte exercée sur le carbone soit par la structure spatiale de l'ensemble de la molécule soit par l'atome de carbone asymétrique inducteur sur le carbonyle et à un degré variable suivant qu'inducteur et induit sont voisins ou éloignés.

savoir le *cis*, dans le cas des chlorocyclanones en C_6 et C_5 non substituées, et, dans le cas des chlorocyclanones substituées, tantôt le *cis*, tantôt le *trans*, suivant la structure spatiale de la chlorocyclanone substituée initiale.

Enfin si l'on traite ces chlorhydrines par une molécule d'un magnésien quelconque en chauffant le tout jusqu'à évaporation du solvant étheré, on obtient dans chaque cas soit le mélange, soit l'une ou l'autre de deux cétones dont l'une appartient au type initial et résulte du remplacement secondaire de l'halogène par le radical du magnésien, alors que l'autre provient d'un raccourcissement du cycle et possède sa fonction cétonique en dehors du cycle (25).

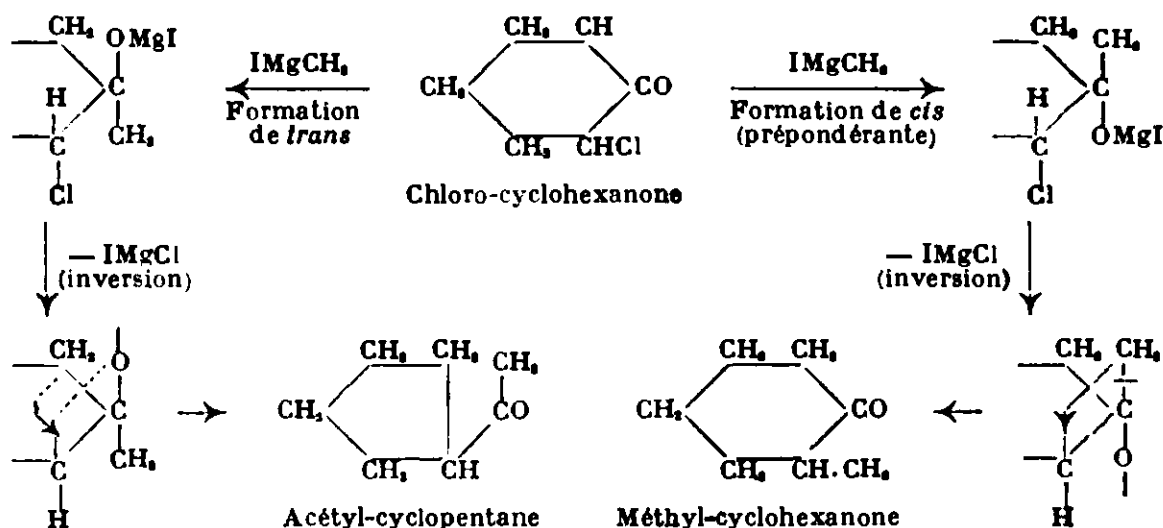
En même temps nous montrâmes que la formation de ces deux cétones résulte d'une transposition appartenant au type semipinacolique mais dans laquelle les deux substituants, R et CH_2 , fixés sur le carbone porteur de la fonction alcool tertiaire (celle qui doit devenir cétonique), sont tous deux contraints d'émigrer. l'un, R, en donnant l'alcoylcyclohexanone sans modification du cycle, l'autre, CH_2 , en donnant l'acylcyclopentane dont la formation comporte un raccourcissement du cycle provoqué par la migration de ce CH_2 , en même temps que la fonction cétonique devient extracyclique.

Pour achever cette étude, il restait une dernière étape à franchir. Le problème qui pouvait encore se poser était de savoir si les deux cétones ainsi formées provenaient toutes deux de la même chlorhydrine ou si chacune d'elles était issue d'une chlorhydrine différente, notamment de l'une ou de l'autre des deux chlorhydrines isomères, la *cis* et la *trans*. On sait en effet, comme nous l'avons dit plus haut, que l'action des organomagnésiens sur les chlorocyclanones peut conduire à un mélange en proportions inégales des deux chlorhydrines diastéréoisomères, l'une *cis*, l'autre *trans*.

Or nous parvîmes à séparer ces deux chlorhydrines et il nous fut donné de constater que tandis que la *cis* conduit à une alcoylcyclohexanone par migration de l'alcoyle, l'isomère *trans* conduit à un acylcyclopentane par raccourcissement du cycle (26).

Il nous fut également possible de donner une explication rationnelle de ces deux transpositions différentes en montrant que lors de l'enlèvement de l'halogène il se produit une inversion de Walden, à la suite de quoi le radical qui émigre (R ou CH_2) est celui qui est spatialement le plus rapproché du lieu où s'est produite la perte d'halogène.

Dans le cas où l'on fait agir $IMgCH_3$ sur la chlorocyclohexanone, la réaction peut être formulée comme il suit :



Ainsi l'influence de la position spatiale déjà constatée dès 1934 (27) est désormais nettement démontrée (*) (28). Toutefois, comme j'ai pu le constater récemment avec M^{lle} Tchoubar et Le Tellier, l'influence qu'exerce ainsi la position spatiale *cis* ou *trans* et qui impose la migration préférentielle de l'un des deux substituants de la fonction alcool des chlorhydrines, ne saurait prévaloir contre une propriété parfois prééminente, l'aptitude migratrice, lorsque celle-ci parvient à l'emporter sur celle-là. En effet, lorsque le radical du magnésien est un phényle, et non comme dans les exemples ci-dessus un radical aliphatique,

(*) Cette notion a été étendue par nous à d'autres chlorocyclanones. Elle vient de recevoir une confirmation éclatante dans un récent travail de M^{lle} Cauquil et Tsatsas concernant l'action de $IMgCH_3$ sur les deux chlorodécalones. Au cours de ce travail, ces auteurs ont isolé les divers isomères que nos idées permettaient de prévoir, savoir les quatre méthylidécalones théoriquement possibles, sans régression de cycle, et trois acétylhexahydroindanes, avec régression de cycles.

l'influence des aptitudes migratrices du phényle l'emporte totalement sur la disposition spatiale, si bien que, quelle que soit cette disposition, qu'il s'agisse de l'isomère *cis* ou *trans*, c'est toujours le phényle qui émigre, d'où, comme conséquence, aucun raccourcissement du cycle, et, dans les deux cas, obtention, par migration du phényle, d'un seul et unique produit, la phénylcyclohexanone (29).

* * *

Telles sont, chronologiquement exposées, les constatations aussi curieuses qu'inattendues qu'il m'a été donné de faire au cours de ma longue étude de l'action des organomagnésiens sur les α -chlorocyclanones.

De l'ensemble de ces constatations, ainsi que de nombreuses autres, faites dans d'autres séries, j'ai été amené à établir une codification des phénomènes transpositeurs qui s'est montrée jusqu'ici si rationnelle et si logique que malgré leur allure capricieuse et apparemment non maîtrisable, j'ai pu parfois les utiliser non seulement pour redresser certaines erreurs d'interprétation mais aussi pour établir avec certitude certaines structures chimiques discutées.

Tout achevée que paraisse aujourd'hui cette étude, elle comporte encore diverses inconnues. Je souhaite que les notions que j'ai établies et les idées que j'ai émises puissent non seulement servir de guide aux chercheurs qui viendront après moi, mais encore les attirer dans un domaine qui reste des plus captivant et qui ne manquera pas de comporter des développements importants et probablement aussi des faits inattendus.

(1) TIFFENEAU, *Rull.*, 1901, 25, 276; *C. R.*, 1902, 142, 1538. — (2) TIFFENEAU, *Bull.*, 1901, 25, 276; *C. R. Ac. Sc.*, 1902, 134, 845. — (3) TIFFENEAU, *Bull.*, 1914, 15, 79; *C. R. Ac. Sc.*, 1914, 158, 771. — (4) M^{lle} B. TCHOUBAR, *C. R.*, 1942, 215, 224. — (5) TIFFENEAU et ORÉKHOFF, *Rull.*, 1921, 89, 422. — (6) FITTIG, *Liebig's Annalen*, 1860, 114, 56. — (7) TIFFENEAU et Jeanne LÉVY, *Bull.*, 1927, 41, 417; 1931, 49, 1714. — (8) BREUER et ZINCKE, *Liebig's Annalen*, 1878, 198, 182. — (9) TIFFENEAU et DORLENCOURT, *Ann. Chim. Phys.*, 1909, 19, 248. — (10) *Revue générale des Sciences*, 1907, p. 587. — (11) *C. R. Ac. Sc.*, 1902, 184, 774. — (12) FOURNEAU et TIFFENEAU, *C. R.*, 1907, 145, 437. — (13) TIFFENEAU, *Rull.*, 1903, 29, 1157. — (14) TIFFENEAU, *Rull.*, 1903, 137, 989. — (15) TIFFENEAU, *Bull.*, 1901, 25, 276; *C. R. Ac. Sc.*, 1902, 134, 847, 1506. — (16) TIFFENEAU, *Ann. Ch. Phys.*, 1907, 8, 179; O. SACKUR, *C. R. Ac. Sc.*, 1939, 208, 1092. — (17) GODCHOT et BEDOS, *C. R. Ac. Sc.*, 1924, 178, 1374; 1925, 180, 751; *Rull. Soc. Chim.*, 1926, 89, 95-98. — (18) GODCHOT et Bedos, *Rull. Soc. Chim.*, 1928, 48, 521; VAVON et MITCHOVITCH, *C. R.*, 1928, 186, 703. — (19) GODCHOT et CAUQUIL, *C. R.*, 1928, 188, 767; *C. R.*, 188, 955. — (20) M^{me} PERLIN-BORREL, *Rull. Soc. Chim.*, 1932, 51, 994; CORNUBERT et BORREL, *Rull. Soc. Chim.*, 1928, 43, 804. — (21) VAVON et MITCHOVITCH, *Rull.*, 1929, 45, 961. — (22) VAVON et GUÉDON, *Rull.*, 1930, 47, 901. — (23) Même en 1935, MITCHOVITCH, *C. R.*, 1935, 200, 1601, partageait encore cette manière de voir erronée. — (24) TIFFENEAU, *C. R. Ac. Sc.*, 1932, 195, 1284. — (25) TIFFENEAU et M^{lle} TCHOUBAR, *R. Ac. Sc.*, 1924, 198, 941. — (26) TIFFENEAU, TCHOUBAR et LE TELLIER, *C. R.*, 1943, 218, 865. — (27) TIFFENEAU et TCHOUBAR, *C. R.*, 1934, 199, 360. — (28) *Rull. Soc. Chim.*, 1943, 10, 47; *C. R. Ac. Sc.*, 1944. — (29) TIFFENEAU, TCHOUBAR et LE TELLIER, *C. R.*, 1943, 217, 588.

N° 82. — Note sur la réductibilité de l'oxyde et de l'hydroxyde chromiques ; par Paul PASCAL (11.12.44.)

Après avoir fait l'examen critique des documents bibliographiques contradictoires, on montre que la réduction de l'oxyde chromique hydraté ne peut avoir lieu aux environs de 450° et qu'elle ne peut donner d'oxyde chromeux, mais seulement du chrome, et ce, aux températures très élevées.

I. — Données bibliographiques.

A. — *La réductibilité des oxydes de chrome.* — La réduction de l'oxyde de chrome Cr_2O_3 par l'hydrogène est une opération difficile.

Sur la foi de Berzelius, Moissan (1) le déclare irréductible au rouge vif, et ne tient pas compte de l'indication donnée par Moberg (2) qui prétend dans sa thèse avoir obtenu l'oxyde chromeux CrO par action de l'hydrogène au rouge sur l'oxyde Cr_2O_3 . Les publications de ce dernier auteur avaient été déjà critiquées avant la soutenance par Peligot (3).

Warren (4), puis van Wartemberg (voir plus loin), n'arrivèrent pas à réduire complètement l'oxyde chromique à moins de monter la température à 2.500° et la pression de l'hydrogène à 5 atmosphères. Newberg et Pring (5) opéraient à 2.000° et sous 150 kgs. De même, Meyer (6) constate que la réduction de l'oxyde de chrome par l'hydrogène ne commence que lentement au dessus de 1600°, sous la pression normale.

D'ailleurs, au début du moins, les auteurs, quand ils s'en préoccupent, ne sont

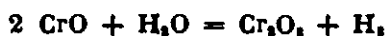
pas d'accord sur la nature du produit résultant de la réduction. Si Moberg, déjà cité, croit avoir préparé ainsi l'oxyde chromeux CrO , von Wartemberg, Warren, Newberg, et Pring, ainsi que Meyer, annoncent avoir obtenu le chrome métallique. C'est aussi l'opinion de Bankloh et de Henke (7) qui obtiennent le métal vers 1000° et observent que l'opération est facilitée par la présence de fer dans l'oxyde. La réduction de l'oxyde chromeux CrO est, par contre, une opération relativement plus aisée. Dieckmann et Hanf (8) signalent que cette opération peut être réalisée dans l'hydrogène, à 1000° , sous la pression ordinaire et ils obtiennent alors du chrome métallique.

Ainsi donc, dans les conditions où l'oxyde chromique Cr_2O_3 peut être réduit, on doit observer fatalement, en présence d'un excès ou réducteur, la libération du chrome métallique, sans qu'il soit possible de retrouver l'oxyde chromeux CrO éventuellement produit comme étape intermédiaire de la réduction.

Ceci est en parfait accord avec les expériences extrêmement soignées de von Wartemberg, Broy et Reinicke (9) et celles de von Wartemberg et Aoyama (10), qui notent l'absence totale d'un domaine d'existence de l'oxyde CrO dans la réduction par l'hydrogène de l'oxyde Cr_2O_3 . Nous y reviendrons bientôt.

B. — *Rôle joué par la vapeur d'eau dans la réduction.* — L'étude détaillée de l'action de l'hydrogène sur l'oxyde chromique Cr_2O_3 et sur l'oxyde chromeux CrO a montré encore de façon irréfutable le rôle essentiel joué par les moindres traces d'eau dans la réaction surtout aux basses températures.

Déjà Moberg (11), avait indiqué qu'en chauffant l'hydroxyde chromeux $\text{Cr}(\text{OH})_2$, on observait une oxydation par l'eau de l'oxyde anhydre CrO formé au début :



Ce résultat, déjà signalé par Peligot, qui l'observa à la température ordinaire sur l'hydroxyde chromeux (12) présente une très grande importance pour notre argumentation. Il montre que l'hydrogène, chargé de vapeur d'eau, ne peut réduire l'oxyde chromique (même quand celui-ci est obtenu à basse température) en oxyde chromeux, lorsqu'on reste dans la zone 400° - 450° , que Moberg ne dépassait certainement pas.

Ce rôle de l'eau a été redémontré directement, sans aucune ambiguïté, au cours des dernières années.

Déjà van Wartemberg, Broy et Reinicke (13) avaient observé qu'il était nécessaire de dessécher avec soin l'hydrogène si l'on voulait lui faire réduire l'oxyde Cr_2O_3 , et c'était à la même conclusion qu'aboutissait Rohn (14) la même année.

Mais van Wartemberg et Aoyama (15) allaient bientôt préciser la question de façon quantitative.

Ces deux auteurs ont en effet déterminé à chaque température (de 600° à 1150°) le rapport des pressions partielles de la vapeur d'eau et de l'hydrogène qui assurent l'équilibre entre l'atmosphère réductrice, l'oxyde de chrome Cr_2O_3 et le métal (l'oxyde CrO intermédiaire ne pouvant pas apparaître comme phase stable). Ces valeurs donnent la pression relative maxima que ne doit pas dépasser la vapeur d'eau, si l'on veut que son mélange avec l'hydrogène n'empêche pas ce dernier de réduire l'oxyde Cr_2O_3 .

Or, les valeurs logarithmiques du rapport des pressions s'expriment par une fonction exactement linéaire de l'inverse de la température absolue, qui permet ainsi d'extrapoler avec sécurité les résultats aux basses températures de 400° - 450° qui nous intéressent actuellement.

On trouve ainsi qu'aux valeurs expérimentales extrêmes du rapport des pressions $p_{\text{H}_2\text{O}}$ et p_{H_2} , soit :

$$10^{-2} \text{ à } 1150^\circ \text{ et } 10^{-3} \text{ à } 600^\circ$$

on peut faire correspondre la valeur extrapolée fort probable :

$$10^{-2} \text{ à } 400^\circ$$

Puisque la réduction de l'oxyde Cr_2O_3 ne peut s'effectuer que si le rapport des pressions partielles de la vapeur d'eau et de l'hydrogène est inférieur aux valeurs précédentes, on voit la sensibilité extraordinaire de cette réaction aux moindres traces d'eau, surtout aux basses températures.

Revenons d'ailleurs sur le fait important que l'oxyde en équilibre avec le métal est visiblement l'oxyde vert Cr_2O_3 . Il est même dit expressément, dans le mémoire cité de von Wartemberg et Aoyama, page 146, 2^e colonne, lignes 3 et suivantes : « Das Cr_2O_3 geht also, in diesen Temperaturen, direct in Cr , nicht erst in CrO über ». Ce fait est en accord avec la réduction relativement facile de l'oxyde CrO , signalée, comme on l'a vu par Dieckmann et Hanf.

C. *La question des gels d'oxyde de chrome.* — Les oxydes généralement mis en œuvre par les auteurs précités étaient obtenus par déshydratation d'un gel d'hydroxyde précipité d'une solution saline. Il est rare qu'on puisse déduire des textes

publiés la manière plus ou moins précise dont a été effectuée cette préparation, et les opérations ne spécifient jamais, en particulier, si la température a été poussée au-delà de 900° , moment auquel l'oxyde microcristallin prend une structure plus nette (16) mais moins sensible aux réactifs, comme le fait prévoir l'incandescence qui accompagne la transformation. Le phénomène avait été déjà signalé par Berzélius (17) et étudié par de nombreux auteurs, en particulier par Le Chatelier (18). La question d'un état spécial des oxydes dans les gels hydratés précipités des solutions salines a été l'objet d'une controverse fort longue. Tandis qu'entre autres van Bemmelen (19) et Weiser (20) les croient formés de l'oxyde anhydre retenant de l'eau absorbée, d'autres, comme Bjerrum (21) ou Jovitschitsch (22) les regardent comme des hydroxydes définis retenant un excès d'eau, par adsorption. L'examen de la structure aux rayons X plaide cependant de plus en plus en faveur de la seconde interprétation. Ce mode très pénétrant d'analyse a été en effet poussé jusqu'au bout avec succès dans le cas de l'oxyde ferrique hydraté précipité : il a permis de constater déjà dans la solution colloïdale, la présence de micelles formées des hydroxydes isomères connus sous les noms de goethite et de lépidocrocite $\text{FeO}(\text{OH})$ (23) et Miligan et Waisser (24) y ont trouvé une troisième forme de même formule. Ces constituants se retrouvent dans le gel précipité.

Pour le gel d'oxyde chromique, l'identification des structures n'a pas été poussée aussi loin, mais Simon, Fischer et Schmidt (25) ont cependant constaté dans certaines préparations une organisation cristalline qui n'est pas celle de l'oxyde Cr_2O_3 . Comme d'ailleurs Ipatieff et Kisselev (26) ont pu transformer le gel, par chauffe prolongée, en l'hydroxyde $\text{CrO}(\text{OH})$, il faut dès maintenant considérer les gels d'oxyde chromique hydraté, non pas peut-être comme formés uniquement de l'hydroxyde normal $\text{Cr}(\text{OH})_3$, mais tout au moins, par analogie avec les dérivés ferriques, d'un constituant prédominant $\text{CrO}(\text{OH})$, sans proportion appréciable d'oxyde anhydre.

La question se pose alors de savoir comment un tel gel, déshydraté plus ou moins complètement par la chaleur en oxyde anhydre très divisé, se comportera à chaud, vis-à-vis de l'hydrogène.

Pour répondre à cette question, on ne trouve dans la littérature qu'un seul mémoire, paru tout récemment, sous les noms de Griffith, Hill et Plant (27); nous allons en montrer certaines faiblesses et contradictions, pour dire enfin qu'il reproduit, en les interprétant de façon erronée certaines expériences plus anciennes d'autres savants.

Les auteurs partent d'un gel d'oxyde chromique précipité et séché jusqu'à contenir encore 50,98 0/0 d'eau (33 0/0 de Cr). Ils le portent rapidement à la température, maintenue ensuite constante, de 450° et par échantillons de 10 g, dans divers courants gazeux (azote pur, azote mêlé de vapeurs d'un hydrocarbure ou d'hydrogène) tous débités à raison de 3.600 cm^3 par heure.

Ils observent dans tous les cas une émission de vapeur d'eau, accrue d'ailleurs légèrement quand l'azote est additionné d'un gaz réducteur. Attribuant cette différence à une réduction de l'oxyde de chrome, ils expriment leurs résultats en calculant les quantités d'oxygène entraînées ainsi sous forme d'eau et trouvent :

Durée de chauffe	Perte dans azote seul	Perte dans azote + hydrogène	Différence
heures	0/0	0/0	0/0
2	24,5	26,0	1,5
5	29,3	36	6,7
10	30,3	37,5	7,2
15	30,5	38,5	7,6
20	31,6	39,5	7,9

Mais il est à remarquer qu'à chaque instant l'oxyde en traitement contient toujours un excès d'eau notable qui part lentement et constitue encore près de 19 0/0 de la matière au bout de 20 heures de chauffe à 450° dans l'hydrogène dilué.

De tout ce qui précède, il semble *a priori* qu'il soit impossible, surtout à la basse température de 450° , de parler d'une réduction d'un oxyde de chrome par le gaz humide qui circule à son contact. L'état physique de l'oxyde qui résulte d'une déshydratation des hydroxydes ou gel, ou qui préexisterait dans ce dernier, ne peut être invoqué comme étant favorable à la réaction, car les expériences faites à l'équilibre par von Wartemberg et Aoyama sont indépendantes de la structure de l'oxyde, et celles qui ont été effectuées au-dessous de 900° ne sont certainement pas relatives à une variété plus résistante de cet oxyde. Griffith, Hill et Plant ne donnent d'ailleurs aucune justification de leur interprétation : le résidu de l'opération n'est ni décrit, ni analysé : aucune réaction n'a été tentée qui mette en évidence, soit le chrome métallique possible, soit l'oxyde chromeux, improbable, si on se rapporte à ce que nous avons dit de son altérabilité spéciale dans la vapeur d'eau. Enfin et surtout, à la page 1424 du même travail, les auteurs discutent l'action

comparée sur l'oxyde chromique des vapeurs diluées dans l'azote de divers hydrocarbures. Ils conviennent que, s'il y a réduction, on n'observe aucune différence dans les vitesses d'enlèvement de l'oxygène à l'état d'eau sous l'action des vapeurs de benzène et de cyclohexane. Aux lignes 38 et suivantes, ils disent même explicitement : « The hydrogen produced in the decomposition of cyclohexane does not take part in the reduction ».

Comme il paraît difficile d'établir une différence entre l'hydrogène mêlé intentionnellement à l'azote et l'hydrogène qui s'y ajoute par décomposition des vapeurs de cyclohexane en benzène, cette remarque des auteurs peut paraître constituer une contradiction à leur interprétation qui admet une réduction de l'oxyde de chrome; elle justifie par contre notre critique des résultats énoncés et l'on pourrait même y trouver un nouvel argument explicite à l'impossibilité de la réduction par l'hydrogène de l'oxyde de chrome dérivé d'un gel précipité, à la température de 450°. Ajoutons enfin que la différence des vitesses de départ de l'eau dans le courant d'azote mêlé d'hydrogène n'a rien qui doivent surprendre. Il y a déjà longtemps que Huttig et Strial (28) ont montré que les hydroxydes réductibles ou non, et en particulier l'hydroxyde de chrome, se déshydrataient plus vite dans l'hydrogène que dans l'azote. L'hydrogène n'intervient donc aux températures assez basses que pour faciliter la diffusion de la vapeur d'eau, par la légèreté de ses molécules H_2 . La mémoire de Griffith, Hill et Plant ne fait ainsi que contrôler le travail précédent et il nous apporte un argument nouveau en faveur de l'intervention purement physique de l'hydrogène, puisque d'ailleurs ces mêmes auteurs en profitent pour démontrer en passant, à la fin de leur rédaction, le pouvoir adsorbant particulier des gels d'oxyde chromique déshydratés vis-à-vis de ce gaz. C'est précisément à cela qu'est due la facilité plus grande du déplacement par lui des molécules d'eau retenues dans le gel.

II. — Données expérimentales nouvelles.

Dans l'espoir de détruire complètement toute hésitation, nous avons institué une série d'expériences particulièrement soignées, en profitant des indications recueillies dans les publications de nos devanciers. Ces expériences ont porté sur un gel d'oxyde chromique hydraté préparé de la façon suivante :

80 g de nitrate chromique hydraté sont dissous dans un litre d'eau distillée. Après filtration, on ajoute une solution de 40 g d'acétate d'ammonium dans un litre d'eau. Ce mélange étant maintenu à 50°-60° C, on ajoute rapidement, en agitant un litre d'ammoniaque à 20 0/0. Après deux heures, on filtre le précipité gélatineux formé, on le lave trois fois par décantation après agitation dans trois litres d'eau distillée chaude; on filtre et on sèche enfin dans l'air sec à 50° C.

Le gel ainsi séché est noir, et présente une apparence vitreuse. Il est broyé en grains de petites dimensions, puis séché dans le vide pendant 8 heures, la température étant portée graduellement jusqu'à 250°. Le produit ainsi préparé est traité enfin pendant 5 heures par un courant d'hydrogène en augmentant peu à peu la température jusqu'à 400°. Pour réaliser une déshydratation poussée et augmenter les chances de réduction éventuelle par l'hydrogène, nous avons dans chaque expérience, opéré sur 2 g seulement d'oxyde Cr_2O_3 , à l'état de gel desséché partiellement, et réglé le débit des gaz à la valeur élevée de 10.000 cm^3 par heure: le gaz était chaque fois soigneusement desséché. Le gel d'oxyde de chrome maintenu dans le vide pendant 8 heures, jusqu'à la température maxima de 250°, contenait encore 29,35 0/0 d'eau totale, libre, adsorbée ou combinée. Chauffé à 400° pendant 5 heures, il ne contenait plus que 10,57 0/0 d'eau, si l'entraînement était fait à l'azote et 5,76 0/0, par entraînement à l'hydrogène. Nous retrouvions donc bien les résultats de Huttig et Strial déjà signalés et notre technique se trouvait ainsi contrôlée.

Pour savoir d'où provenait l'eau qui résultait de l'entraînement par l'hydrogène, il nous a fallu chercher si le résidu du traitement contenait du chrome ou de l'oxyde chromeux. Pour cela, sans interrompre le courant d'hydrogène, nous avons, dans le tube refroidi, traité le résidu par de l'acide chlorhydrique ou sulfurique dilué, qui avait été bouilli, pour l'obtenir débarrassé de toute trace d'oxygène et maintenu par barbotage sous une atmosphère d'hydrogène pur, pour lui conserver cette qualité. L'oxyde s'est dissous sans aucun dégagement gazeux, comme il l'aurait fait s'il avait contenu du chrome divisé ou même de l'oxyde chromeux en opérant à une température trop élevée.

La solution teintée en vert a été ensuite éprouvée au point de vue de ses propriétés réductrices, en la faisant écouler, après neutralisation, toujours sous courant d'hydrogène, dans des solutions de réactifs débarrassés encore d'oxygène dissous par les procédés rapportés plus haut : sels d'étain, de platine, d'or, solutions d'indigo, de bleu de méthylène, d'alizarine, etc. Ces essais répétés plusieurs fois et sur des échantillons différents n'ont jamais révélé la moindre trace de dérivés chromeux,

comme l'aurait donné la formation de chrome métallique ou d'oxyde chromeux, consécutive à la réduction du gel chromique.

En résumé, même en mettant en jeu les réactions les plus sensibles de la chimie, analytique et en évitant toute cause de réoxydation du gel éventuellement réduit il n'a pas été possible de constater autre chose qu'une déshydratation du gel chromique. La réduction à basse température ne se produit pas et ne fournit pas, en particulier, l'oxyde chromeux.

(1) MOISSAN, *Encyclopédie chimique de Fremy*, t. 3, 9^e cahier, p. 196. — (2) MOBERG, thèse de doctorat: *De oxydo chromoso*, Helsingfors, 1847. — (3) PELIGOT, *Comptes rendus*, 1844, 19, 609. — (4) WARREN, *Chemical News*, 1894, 70, 102. — (5) NEWBERG et PRINO, *Proceedings of Royal Society*, 1916, 92 A, 276. — (6) MEYER, *Mitteilungen des k. Wilhelm, Instituts Dusseldorf*, 1932, 13, 199. — (7) BANKLOH et HENKE, *Z. anorg. Chem.*, 1937, 234, 307. — (8) DIECKMANN et HANF, *Zeitschrift für analytische Chemie*, 1914, 36, 361. — (9) VON WARTEMBERG, BROY et REIMCKE, *Zeitschrift für Elektrochemie*, 1923, 29, 214. — (10) VON WARTEMBERG et AOYAMA, *Zeitschrift für Elektrochemie*, 1927, 33, 144. — (11) MOBERG, *Journal für praktische Chemie*, 1848, 43, 114; 1848, 44, 322. — (12) PELIGOT, *Comptes rendus*, 1844, 19, 734. — (13) VON WARTEMBERG, BROY et REINICKE, *Zeitschrift für Elektrochemie*, 1923, 29, 214. — (14) ROHN, *Zeitschrift für Metallkunde*, 1923, 14, 275. — (15) VON WARTEMBERG et AOYAMA, *Zeitschrift für Elektrochemie*, 1927, 33, 144. — (16) BÖHM, *Zeitschrift für anorganische Chemie*, 1925, 149, 217. — (17) BERZÉLIUS, *Lehrbuch der Chemie*, 2^e éd., 1834, 3, 83. — (18) LE CHATELIER, *Bulletin de la Société chimique de France*, 2^e s., 1887, 47, 300. — (19) VAN BEMMELEN, *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas*, 1888, 7, 114. — (20) WEISER, *Journal of physical Chemistry*, 1920, 24, 277; 36, 401. — (21) BJERRUM, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 1910, 78, 724. — (22) JOVITSCHITSCH, *Helvetica chimica, Acta*, 1920, 3, 46. — (23) HELLER, KRATKY et NOWOTHY, *Comptes rendus*, 1936, 202, 1171. — (24) MILIGAN et WAISSER, *Journal of the american chemical Society*, 1935, 57, 238. — (25) SIMON, FISCHER et SCHMIDT, *Zeitschrift für anorganische Chemie*, 1929, 136, 107. — (26) IPATIEFF et KISSELEV, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1926, 59B, 1418. — (27) GRIFFITH, HILL et PLANT, *Transactions of the Faraday Society*, 1937, 33, 1419. — (28) HUTTIG et STRIAL, *Zeitschrift für anorganische Chemie*, 1932, 209, 249.

**N° 83. — Sur la viscosité des huiles fluides (suite) ;
par Raymond LAUTIE (11.12.44.)**

Discussion de formules à trois constantes reliant la viscosité à la température dans le cas des liquides analogues aux huiles fluides. En particulier, la formule de Slotte convient assez bien pour des fluidités pas trop petites, sous moins d'une atmosphère.

Dans deux mémoires antérieurs (1 et 2), j'ai démontré que la formule empirique :

$$[1] \quad \varphi = K \cdot \frac{(T - A)^x}{(B - T)^y}$$

à cinq constantes, reliant la fluidité φ à la température absolue $T = t + 273^{\circ},15$, s'applique parfaitement aux liquides purs normaux peu visqueux (hexane, tétrachlorure de carbone...) entre 0° et le point d'ébullition normale. Depuis, j'ai vérifié qu'elle traduit aussi bien les résultats expérimentaux pour des températures très inférieures à 0°, jusque vers la « congélation » ; que de plus elle peut encore être utilisée dans le même domaine de températures, pour certains corps purs anormaux peu visqueux (eau, acide acétique...) pour les carbures d'hydrogène de masse élevée ; pour les mélanges homogènes même parfois très visqueux et en particulier pour les huiles et quelques lubrifiants. Ces nouvelles constatations étendent considérablement sa validité. Malheureusement, contenant cinq constantes (K , A , B , x et y), qui me paraissent actuellement indépendantes les unes des autres, elle implique des calculs pour le moins très longs. Aussi ai-je cherché, pour les besoins de la pratique, à la simplifier sans trop diminuer sa précision et son domaine d'application ou même à la remplacer par d'autres relations d'un maniement mathématique plus commode et plus rapide.

De l'ensemble de mes recherches sur les essences légères et sur les huiles fluides, je crois pouvoir déduire d'abord qu'une formule à trois constantes convient dans les cas usuels, pour un domaine de températures suffisamment large, tant avec les liquides fluides qu'avec les liquides assez visqueux. En prenant moins de trois constantes, on n'arrive à représenter que les corps fluides et encore dans une zone de températures parfois trop réduite. Avec plus de trois constantes, certes, les résultats sont améliorés, surtout en ce qui concerne les huiles ; mais la difficulté des calculs ne correspond pas toujours à la précision obtenue. Par exemple, une relation comme [1] n'est intéressante que pour des études précises très particulières.

Dans la pratique la plus courante, et sauf des cas spéciaux, (larges domaines ou basses températures), dans certains intervalles de température, on se contente avec succès d'une formule à trois constantes. Parmi les nombreuses formules

empiriques à trois constantes possibles, j'en ai imaginé quinze dont certaines dérivent plus ou moins directement de [1]; mais en définitive, *cinq seulement* m'ont paru résoudre convenablement le problème tant par la simplicité des calculs que par la précision :

$$[2] \quad \log \eta = a + \frac{b}{T} + d \cdot \log T$$

$$[3] \quad \log \eta = a + \frac{b}{T - A}$$

$$[4] \quad \log \eta = a + \frac{b}{T^2}$$

$$[5] \quad \eta = K \cdot (T - A)^r$$

$$[6] \quad \eta = K \cdot T^r + C$$

valables pour des pressions constantes voisines ou inférieures à une atmosphère ou le long de la courbe de vaporisation.

On remarque aussitôt que [2] et [4] supposent que la température et la fluidité s'annulent en même temps. Au contraire [3], [5] et [6], en accord avec la formule [1] plus complexe, admettent que la fluidité s'annule à une température (A) supérieure au zéro absolu. Cette dernière façon de voir paraît la meilleure, avec ma simplification et conduire aux formules empiriques à trois constantes les plus précises vers les basses températures et surtout pour les liquides visqueux.

Quand on refroidit lentement une huile, de façon que chaque point de la masse soit à la même température, on constate qu'elle s'épaissit peu à peu. Il n'est pas rare de voir apparaître et flotter dans le liquide des flocons mous qu'on détruit pratiquement par une énergique agitation. Bientôt tout se prend en une masse demi-solide, facile à traverser. L'huile prise est alors dans une espèce d'état vitreux. Peu à peu il devient moins facile de la pénétrer. Le passage de l'état liquide habituel au magma consistant est plutôt rapide, mais souvent peu net et connu à quelques degrés près seulement. Jusque-là, les lois de Poiseuille sont vérifiées et la courbe de fluidité décroît d'une façon continue, sans anomalie saillante. En résumé, la seule chose que manifeste l'abaissement régulier et lent de la température, c'est une augmentation de plus en plus rapide de la viscosité qui devient pratiquement infinie à la prise en masse, surtout si on la compare à celle mesurée, par exemple, à 30° au-dessus. La constante (A) essaie de traduire ce phénomène que ne paraît pas prévoir [2], [4] et [8]. Il est donc normal que [1], [3], [5], [6] et [9], en particulier dans la zone de basses températures, leur soient souvent préférables. Cependant, il faut reconnaître que la température définie par (A) est plutôt assez mal déterminée. Elle varie d'une formule à l'autre, bien que conservant un même ordre de grandeur. A noter que le point (A) n'est pas le point de fusion (exemple de l'acide acétique), ni le point triple (exemple de l'eau). Ce n'est qu'un point fictif, beaucoup plus bas, et résultant de ces formules empiriques insuffisantes aux très grandes viscosités.

Formule de De Guzman généralisée. — La formule [2] n'est autre que celle de De Guzman (1 et 2) dans laquelle on a ajouté le troisième terme logarithmique. Pour les corps purs, on peut dire qu'elle est correcte de 0° au point d'ébullition normale. Avec les mélanges complexes, elle est d'autant meilleure qu'on s'écarte davantage de l'état vitreux. Dans l'ensemble, sa précision est convenable même avec les liquides visqueux, alors que dans de tels cas, la relation originale de De Guzman laisse parfois à désirer. Les résultats, bons au-dessus de 0°, sont par contre d'autant moins acceptables qu'on abaisse la température vers l'état pâteux. Il est donc préférable de la réserver pour les essences légères ou demi-lourdes ou pour tous les liquides au-dessus de 0°. Dans le cas général, si elle n'est pas vérifiée, on ne doit pas admettre, *a priori*, que le fluide étudié subit des polymérisations variables avec la température. Les écarts constatés peuvent plus simplement signifier qu'on approche de la prise en masse, phénomène qu'il faudra d'abord rechercher avant de conclure.

Les constantes (a), (b) et (d) peuvent varier beaucoup suivant le choix des données pour leur calcul et l'étendue de l'intervalle des températures, sans que le résultat final sur la fluidité soit différent. Ceci prouve que [2] n'est surtout qu'une formule d'interpolation ne traduisant pas exactement toutes les variations de la viscosité avec la température sur la courbe de vaporisation.

Formule de Vogel. — La formule [3] proposée par Vogel dès 1921 est supérieure à [2] dans la majorité des cas, surtout pour les liquides complexes visqueux des qu'on aborde les basses températures. Elle revient pratiquement à [2] simplifiée (relation de De Guzman) quand la constante (A) est petite devant T, c'est-à-dire quand le liquide est fluide ou quand la température est suffisamment élevée.

La formule [4] surclasse [2] et même parfois [3], [5] et [6] aux températures assez hautes; mais elle est moins commode pour les calculs que ces dernières: aussi je ne l'utilise que dans des cas exceptionnels. Par contre, elle ne vaut pas la formule de Vogel vers les basses températures. En définitive, des trois premières relations envisagées [2], [3] et [4], c'est celle de Vogel qui présente le plus de certitude, surtout pour les viscosités importantes.

Formule de Batschinski. — En 1911, Batschinski (3) a proposé:

$$[\eta] = KT^x$$

Sauf pour de rares fluides (hexane), elle me paraît peu défendable, même dans un intervalle de températures restreint (une quarantaine de degrés) et même pour des liquides normaux très peu visqueux. En effet, portons en abscisses $\log T$ et en ordonnées $\log \eta$. La représentation graphique obtenue n'est linéaire le plus souvent que dans un domaine étroit. Dans les cas les plus favorables, la droite qui, pratiquement, se confond avec la courbe vraie, admet un coefficient angulaire différent de trois, proposé par Batschinski. La règle [8] plus générale et souvent proposée:

$$[\eta] = KT^x$$

n'est donc pas toujours une amélioration importante de [7]. Son domaine de validité varie d'un corps à l'autre, d'une façon souvent imprévisible, comme le prouve le tableau I suivant:

TABLEAU I.

Nom du corps	Poids moléculaire	Intervalle de validité	Exposant (x)
Hexane	86	0°- 60°	3,00
Octane	114	10°-110°	8,30
Acide acétique	(60) n	50°-110°	8,76
Benzoate de benzyle	212	inexistant	incalculable
Huile n° 1	350	20°- 80°	7,30
Huile n° 2	420	20°- 70°	12,73
Huile n° 3	450	50°-100°	11,30
Huile n° 4	700	50°- 80°	10,22

Les huiles n° 1, n° 2, n° 3 et n° 4 sont des mélanges complexes de carbures d'hydrogène saturés et non saturés, obtenus par condensation synthétique hydrogénante de l'éthylène. Leur mode de préparation, leur composition approchée et leurs propriétés physiques font l'objet d'un autre mémoire.

Du tableau I précédent, il ressort que la règle de Batschinski serait presque une espèce de loi limite, applicable au corps pur normal très fluide. L'exposant s'écarterait d'autant plus de trois et le domaine de validité serait d'autant plus réduit que le liquide aurait une plus grande viscosité. En fait, pas même [8] ne convient pour les huiles. Ceci est normal car on peut regarder cette dernière comme une simplification poussée de [1] dans laquelle on aurait posé $A = y = 0$, ou encore une simplification de [5] et [6] en faisant $A = C = 0$.

Formule de Stolle. — Dans [1], en posant $y = 0$, je retrouve [5], proposée dès 1888 par Slotte et surtout utilisée par Thorpe et Rodger (1894) au cours de leurs recherches classiques sur la viscosité des liquides purs, normaux ou non, mais peu visqueux. J'ai pu l'appliquer d'une façon très satisfaisante à la fois aux liquides purs quelconques et aux huiles. Sa valeur paraît indéniable et souvent supérieure à celle de la relation de Vogel, même vers l'état pâteux, fût-il très bas.

Je prend par exemple l'huile n° 1. C'est un liquide légèrement jaune, de densité absolue à 15°, de 0,8895, d'indice de réfraction à 15°, pour la raie jaune du sodium, de 1,4918. Son poids moléculaire par cryoscopie dans le benzène vaut 350. Le point de congélation totale se situe vers (— 36°). Il est assez net. Entre (— 20°) et (+ 100°), la fluidité suit la relation:

$$\eta = 0,000007674 (t + 36)^{0,88}$$

comme il ressort du tableau II:

TABLEAU II.

t	—20°	—10°	0°	10°	20°	30°	40°	50°	70°	90°
Viscosité CGS expé ..	28-29	6,41	2,35	1,12	0,61	0,36	0,24	0,16	0,086	0,051
Viscosité CGS calc....	27,7	6,30	2,33	1,10	0,60	0,36	0,24	0,16	0,086	0,051

Entre (-20°) et (-30°), je n'ai pu obtenir des résultats sûrs avec le viscosimètre du type Oswald. Ce domaine de températures mériterait de nouvelles expériences précises. Le point (A) est à (-36°), confondu exceptionnellement avec le point de congélation.

En général, l'exposant (x) semble plus élevé pour les liquides associés ou visqueux que pour les liquides fluides (1,29 pour l'isopentane; 2,32 pour l'isohexane) sans que j'aie pu trouver de relation entre lui et les deux autres constantes ou la constitution moléculaire. Par exemple, l'eau pure, liquide reconnu comme fortement polymérisé, suit la relation à exposant normal (1,544):

$$\log = 1,544 \cdot \log (t + 43^{\circ}) - 0,7770$$

entre (-5°) et ($+90^{\circ}$), comme le montre le tableau III qui se rapporte aux mesures de Thorpe et Rodger (1894) et de Horking (1909):

TABLEAU III.

t	-5°	0°	10°	20°	30°	40°	50°	70°	90°
η CGS expé	46,70	55,78	76,75	99,80	125,31	152,90	182,48	246,3	316,4
η CGS calc	45,94	55,60	76,77	100,10	125,6	153,5	182,9	247,1	317,7

On arrive pour (A) à une température de (-43°), alors qu'on peut refroidir l'eau liquide jusqu'à (-80°) avec précaution sans produire de cristallisation, donc sans annuler la fluidité. A remarquer que la courbe des liquides surefroidis prolonge sans anomalie, celle tracée au-dessus du point de fusion et que ce dernier point n'apporte aucune perturbation. Il ressort bien de cet exemple que la constante (A) n'est pas le point de fusion, ni même le point triple.

Quand la température est élevée et le corps peu visqueux, on voit que [5] devient équivalent à [8]. Cette dernière doit donc s'appliquer de préférence aux températures assez hautes. On le vérifierait avec les nombres du tableau II.

Formule n° 6. — Comme [5], la formule [6] est un nouveau moyen de perfectionner [8] par l'introduction d'une troisième constante. En général, son exposant (x) varie assez d'un liquide à l'autre. Il est d'autant plus grand que le liquide est plus visqueux sans qu'on puisse pour le moment préciser davantage.

Exemple du benzoate de benzyle :

$$\log (\eta + 15,0) = 4,5454 \cdot \log T - 9,80894$$

dont les résultats sont rassemblés dans le tableau IV.

TABLEAU IV.

	5°	15°	25°	40°	60°	80°	100°	120°	140°
η CGS expé	5,18	8,24	12,06	19,07	30,67	44,56	60,39	81,96	99,70
η CGS calc	4,96	8,44	12,37	19,22	30,35	44,12	60,95	81,30	105,60

Exemple de l'huile n° 2 :

$$\log (\eta + 0,80) = 10 \cdot \log T - 24,2905$$

dont on trouve les résultats dans le tableau V. Cette huile se congèle à (-28°). Elle a les constantes suivantes :

$D_4^{15} = 0,8879$; $n_D^{15} = 1,4913$ et pour poids moléculaire 420 mesuré cryoscopiquement dans le benzène pur.

TABLEAU V.

t	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
η CGS expé .	0,38	0,89	1,59	2,52	3,82	5,53	7,75	10,70	14,59	19,63	26,10
η CGS calc ..	0,378	0,888	1,589	2,518	3,823	5,534	7,79	10,75	14,59	19,55	25,91

La formule conduit à un point (A) de (-10°), supérieur au point de congélation (-28°). Le plus souvent, pour les huiles, ce point (A) est assez voisin mais toujours en dessus du point de congélation et rarement confondu.

J'ai montré antérieurement (2) que :

[9]

$$\eta = \eta_0 + K \cdot T^x$$

cas particulier de [6] avec $x = 3$. D'après les résultats qui précèdent, elle ne peut pas être toujours correcte ni suffisante. Cependant, comme elle est satisfaisante

dans beaucoup de cas intéressants et qu'elle conduit à des calculs plus rapides, je vais préciser les conditions de validité. Portons en ordonnées φ et en abscisses T . Nous constatons aussitôt que pour un grand nombre de liquides, la courbe représentative se confond pratiquement avec une droite dans un certain intervalle de températures, en général vers les hautes températures. Là seulement, la relation [9] est applicable. Les écarts s'accroissent de plus en plus quand on va vers le point de congélation. Ils sont tantôt positifs, tantôt négatifs, mais plutôt négatifs. Autrement dit, la courbe vraie, *vers les basses températures*, est au-dessus de la droite théorique dans la majorité des cas (octane, benzène, acétate de propyle, éther, tétrachlorure de carbone, brome, acide acétique, eau) et au-dessous dans quelques cas (pentane, acétone, chloroforme, alcool éthylique). Donc la formule s'applique *très fréquemment* dès que la fluidité dépasse une certaine valeur qui se trouve réalisée pour les constituants des essences légères et divers composés usuels, dès la température ordinaire. Cette valeur atteinte, la relation [9] s'applique aux liquides surefroidis (eau, acide acétique, benzène, naphthalène), c'est-à-dire au-dessous du point de cristallisation; aux liquides au-dessus de la température d'ébullition normale, sur la courbe de vaporisation (acétone au-dessus de 56°,4, point d'ébullition normale jusqu'à + 110°). Des liquides polymérisés peuvent lui obéir (eau, de (— 9°) à (+ 110°); acide acétique de (+ 14°) à (+ 120°); acétone de (0°) à (+ 110°). Par contre, d'autres liquides associés ne la suivent pas : alcool éthylique de (— 90°) à (+ 60°); acétone de (— 90°) à (— 10°). D'ailleurs l'alcool éthylique ne suit aucune des règles citées dans ce mémoire, entre (— 90°) et (+ 60°). Je fixe la valeur minima de la fluidité à 20 C. G. S. pour que [9] soit applicable avec sûreté. A titre d'exemple, je donne les valeurs de la fluidité pour quelques liquides usuels, et les domaines de validité observés pour [9].

Nom	Température t	Fluidité à t	Température de fusion	Domaine de validité
Pentane	20°	431,0	— 129°,9	— 10° à + 30°
Hexane	20°	312,5	— 94°,5	— 10° à + 60°
Heptane	20°	243,6	— 90°,5	0° à + 90°
Octane	20°	185,9	— 56°,5	0° à + 120°
Isopentane	20°	448,4		— 10° à + 30°
Isohexane	20°	333,3		— 10° à + 60°
Benzène	20°	154,1	+ 5°,48	+ 6° à + 185°
Acide acétique	20°	82	+ 16°,6	+ 14° à + 110°
Brome	20°	100,7	— 7°,3	0° à + 50°
Éthylbenzène	20°	150,0	— 92°,8	0° à + 130°
Paraxylol	20°	155,4	— 15°,6	0° à + 130°
CCl ₄	20°	103,2	— 26°,0	0° à + 70°
CCl ₃ CCl ₂	20°	112,0		0° à + 120°
Naphtalène	80°,06	102,56	+ 80°,06	+ 80°,06 à + 150°
Acide glutarique	100°	6,55	+ 98°,1	incorrect de : 100° à + 140°
Acide glutarique	140°,0	17,12	+ 98°,1	+ 140° à + 200°
Benzoate de benzyle	21°,0	9,0	+ 21°,0	incorrect de : 0° à + 40°
Benzoate de benzyle	40°,0	19,07	+ 21°,0	+ 40° à + 140°
Benzophénone	120°,0		+ 47°,86	+ 120° à + 250°
Hexyl-2 naphtalène C ₁₆ H ₃₄ ..	38°,0	20,8		+ 38° à + 100°
Diéthyl-3.12 tétradécane C ₁₈ H ₃₈ ..	20°	21,7		0° à + 100°
Oxalate diéthylique	20°	49,6		0° à + 160°

Il se peut d'ailleurs que les domaines de validité pour tous ces corps soient plus larges vers les hautes températures, mais actuellement ces données manquent encore.

En résumé, la formule [9] est valable pour les liquides purs ou complexes, non associés ou de polymérisation peu variable, dès que la fluidité dépasse 20. Si elle n'est pas satisfaite, c'est que le liquide est soumis à des polymérisations importantes. L'inverse n'est pas vrai. En effet, l'eau, liquide associé, obéit à [9] depuis (— 10°) jusqu'à (+ 110°):

$$\sigma = 0,00000945 \cdot T^2 - 136$$

s'annulant vers (— 30°). On pourrait supposer qu'en remplaçant la formule [9] à deux constantes par le développement complet du polynôme du troisième degré, exigeant quatre constantes, on améliorerait grandement les résultats. Il n'en est pas toujours ainsi, ou tout au moins la précision acquise ne correspond pas aux difficultés des calculs.

Par exemple, pour l'eau, j'ai :

$$\begin{cases} \varphi = (t + 50^\circ,1) \cdot [1,11317 + 0,015884 \cdot t - 0,000035625 \cdot t^2] \\ \varphi = 55,77 + 1,908963 \cdot t + 0,0141062 \cdot t^2 - 0,000035625 \cdot t^3 \end{cases}$$

valable de (-10°) à $(+100^\circ)$ (s'annulant à $(-50^\circ, 1)$), alors que l'eau surefroidie admet une fluidité notable à (-80°) , en somme pas supérieure à la précédente plus simple et qui, étant donné le signe de l , serait insuffisante aux températures élevées.

D'après les remarques précédentes, la règle des fluidités isothermes [10] que j'ai indiquées (2) précédemment :

$$[10] \quad \eta_2 = a \cdot \eta_1 + b$$

n'est valable que si les deux liquides à comparer ont tous deux, dans l'intervalle de températures considéré, leurs fluidités isothermes η_1 et η_2 supérieures à vingt. Cette condition remplie, si on n'obtient pas une droite, un des deux liquides au moins est polymérisé fortement. Par contre, si on arrive à une droite, on ne doit pas conclure que les deux liquides sont normaux. Un au moins peut être anormal. En réalité, l'exactitude de [10] dépasse celle prévue par les conditions imposées chaque fois que le liquide de référence est chimiquement voisin du liquide à étudier et si leur viscosité est du même ordre de grandeur. Autrement dit, on ne fait pas usage d'un seul liquide de base, mais de quelques-uns répartis sur toute l'échelle des fluidités. Grâce à eux, la règle [10] reste correcte pour certaines fluidités inférieures à vingt et permet de calculer avec certitude par interpolation des viscosités manquantes ou de déceler des anomalies.

La seconde formule de comparaison isotherme :

$$[11] \quad \eta_2 = \frac{a \cdot \eta_1}{1 + b \cdot \eta_1}$$

contrairement à ce qu'on imaginerait *a priori*, ne surclasse pas [10] surtout vers les basses températures, à moins d'étudier un couple de liquides de comportements voisins. En pratique, [10] lui est nettement supérieure, à moins d'ajouter au numérateur une troisième constante :

$$[12] \quad \eta_2 = \frac{a \cdot \eta_1 + c}{1 + b \cdot \eta_1}$$

Alors [12] plus compliquée et nécessitant un troisième couple de données, peut être meilleure que [10], plus particulièrement vers les basses températures. Mais alors, pour autant de données expérimentales et des calculs guère plus longs, je préfère :

$$[13] \quad \log \eta_2 = \frac{c + a \cdot \log \eta_1}{1 + b \cdot \log \eta_1}$$

Conclusions. — Dans l'intervalle des températures pratiques, des formules, au moins à trois constantes, peuvent traduire assez correctement les variations de la viscosité en fonction de la température, même pour des corps peu fluides. Parmi les relations empiriques à trois constantes possibles, celles qui annulent la fluidité *au-dessus* du zéro absolu, en un certain point (A), paraissent plus correctes vers l'état pâteux. Au point de vue physique, ce point n'est pas le point de fusion ni le point triple. Il doit se trouver vers l'état vitreux et ne correspond pas à un véritable point de changement d'état. Il résulte surtout des formules empiriques proposées. Aussi sa valeur varie légèrement d'une à l'autre. L'annulation de fluidité en ce point n'est pas une réalité mais une approximation, ou plutôt un simple moyen de traduire la croissance rapide de la viscosité quand un liquide quelconque surefroidi approche de l'état vitreux ou s'y trouve vraiment; quand, plus simplement, une huile va se congeler en une masse pratiquement solide. C'est pourquoi ces formules conviennent pour certains verres, — corps qui passent de l'état vitreux à l'état liquide, insensiblement, sans points remarquables, — tant que leur viscosité n'est pas énorme. Autrement dit, aucune des formules étudiées ne s'applique entièrement à *tout* le domaine des états condensés stables ou non (au-dessous de la température critique, les états cristallins exclus). Elles ne peuvent être valables que franchement au-dessus du point fictif (A), donc surtout aux températures élevées, ou à partir d'une certaine valeur de la fluidité. En particulier, en imposant à celle-ci de dépasser un minimum arbitraire de 20 CGS on arrive à une simplification qui fait de la fluidité une fonction linéaire du cube de la température absolue.

(1) R. LAUTIÉ, *B. S. C.*, 1940, 7, 690. — (2) R. LAUTIÉ, *B. S. C.*, 1944, 11, 157. — (3) BATSHINSKI, *Zeit. für phys. chem.*, 1914, 84, 644.
FEUILLETS 254 à 260

N° 84. — L'effet Raman et l'influence de quelques catalyseurs dans la préparation du paratertiobutyltoluène et du tertiobutylxylène symétrique; par Roger PAJEAU (11.12.44).

L'effet Raman montre que dans la préparation du paratertiobutyltoluène par la réaction de Friedel et Crafts, il se forme un mélange d'isomères: le chlorure ferrique favorise plus que le chlorure d'aluminium la substitution en para. La condensation du toluène et de l'alcool isobutylique, en présence d'acide sulfurique fournit le paratertiobutyltoluène. Tandis que le chlorure ferrique et l'acide sulfurique sont sans action sur chacun des produits préparés avec les autres catalyseurs, le chlorure d'aluminium les transforme en un mélange dans lequel la proportion des dérivés méta et para est constante.

Avec le métaxylène, le chlorure d'aluminium, le chlorure ferrique et l'acide sulfurique donnent le tertiobutylxylène symétrique.

Au cours de ces recherches, il a été observé qu'en faisant agir le brome sur l'alcool isobutylique, on obtient un bromure d'isobutyle dont le spectre Raman ne présente aucune raie caractéristique du bromure de tertiobutyle.

La constitution de certains hydrocarbures benzéniques possédant un radical tertiobutyle a fait l'objet de nombreuses discussions. Jusqu'ici, tous les auteurs ont déterminé ces corps en les soumettant à des actions chimiques. Il nous a paru intéressant d'utiliser dans cette question la spectrographie Raman dont on connaît les avantages pour la recherche des isomères.

Tertiobutyltoluènes.

Nous avons étudié les tertiobutyltoluènes préparés par la réaction de Friedel et Crafts et par le procédé de Verley.

Lorsque le toluène agit sur un halogénure d'isobutyle ou de tertiobutyle en présence de chlorure ou de bromure d'aluminium, le tertiobutyltoluène formé serait le dérivé méta, selon W. Kelbe et A. Baur (1) (2), Buu-Hoi et P. Cagniant (3); si l'on emploie le chlorure ferrique, on obtiendrait le dérivé para, d'après M. Bialobrzewski (4), Buu-Hoi et P. Cagniant (3); par contre, W. Kelbe et G. Pfeiffer (5) M. Konovalof (6), J.-B. Shoesmith et J. M. Mac Gechen (7) prétendent qu'il se formerait avec les catalyseurs précédents, non un corps pur, mais un mélange des isomères méta et para.

Nous avons utilisé 184 g de toluène, 45 g de bromure d'isobutyle et 8 g de chlorure d'aluminium. Le mélange était chauffé modérément et au bout d'une heure la masse théorique d'acide bromhydrique s'étant dégagée, le résultat de l'opération a été soumis aux traitements habituels. Nous avons déterminé le spectre Raman de la portion distillant de 170° à 193° qui sont les points d'ébullition extrêmes des isomères pouvant se former (la majeure partie distille vers 188°).

La même préparation fut effectuée en substituant au chlorure d'aluminium 4 g de chlorure ferrique. Le spectre Raman du liquide obtenu dans les mêmes intervalles de température fut comparé au précédent.

On a alors constaté que dans les deux cas, les fréquences sont les mêmes; seules les intensités relatives des raies varient. On peut donc admettre que ces liquides renferment les mêmes constituants en proportions différentes. Par conséquent, il ne se formerait pas avec le chlorure d'aluminium ou le chlorure ferrique un tertiobutyltoluène pur, mais un mélange d'isomères dans lequel prédomine l'un ou l'autre des constituants suivant la nature du catalyseur.

Nous nous étions proposé de comparer le spectre des liquides précédents avec celui d'un isomère pur mais nous avons obtenu des résultats négatifs dans des essais de préparation par condensation de dérivés halogénés du toluène avec le bromure de tertiobutyle au moyen du sodium ou du magnésium. La confirmation de la présence simultanée des dérivés méta et para a été fournie par le spectre du tertiobutyltoluène préparé suivant le procédé de Verley (8). Dans un mélange comprenant 92 g de toluène et 25 g d'alcool isobutylique agités mécaniquement ont été introduits goutte à goutte 200 g d'acide sulfurique de densité 1,84. Après avoir recueilli le liquide qui distille dans les mêmes intervalles de température que précédemment, nous avons obtenu son spectre Raman.

Dans le tableau suivant sont indiquées les fréquences ν en cm^{-1} et les intensités I des raies qui figurent dans les spectres des corps préparés en utilisant le chlorure d'aluminium ou le chlorure ferrique ou l'acide sulfurique et que nous appellerons respectivement liquides (I), (II), (III).

On remarque que des fréquences appartenant aux spectres des liquides (I) et (II) ne figurent pas dans le spectre du liquide (III), notamment les raies 137 et 691 qui sont relativement intenses: c'est donc la preuve qu'il y a dans (I) et (II) un constituant qui n'existe pas dans (III) ou qui n'existe qu'en faible proportion. La préparation de Verley aboutit au paratertiobutyltoluène. Les raies 137 et 691 qui semblent, par conséquent, caractéristiques du métatertiobutyltoluène sont

	i				i		
	Cl ₃ Al (I)	Cl ₃ Fe (II)	SO ₃ H ₂ (III)		Cl ₃ Al (I)	Cl ₃ Fe (II)	SO ₃ H ₂ (III)
137	9	6		930	3	3	3
220	3	3	2	1004	10	6	4
294	1	2	2	1033	1	1	
409		1	2	1095	1		
507	1	3	3	1113	3	7	8
525	2	1		1198	5	6	7
546	4	2		1215		2	4
595	1	1		1272	3	2	1
642	2	5	5	1313		1	1
691	6	4		1379	3	4	5
795	5	10	10	1444	4	4	4
848	1	3	3	1463	4	4	4
897	2	1		1616	5	6	6

plus intenses dans le spectre du liquide (I) que dans celui du liquide (II) : ce qui montre bien la prédominance de l'isomère méta dans (I); une remarque analogue peut être faite en ce qui concerne l'isomère para dans (II). Ainsi la réaction de Friedel et Crafts fournit un mélange, mais, contrairement aux résultats de J. B. Shoosmith et J. M. Mac Gechen (7), les constituants ne se forment pas dans la même proportion quel que soit le catalyseur : les spectres de diffusion prouvent que le chlorure ferrique favorise plus que le chlorure d'aluminium la substitution en para.

Dans des conditions analogues aux précédentes, nous avons fait agir sur le toluène du chlorure de tertibutyle en présence soit de chlorure d'aluminium, soit de chlorure ferrique. Les liquides ainsi préparés ont fourni des spectres respectivement identiques à ceux qui ont été obtenus avec le bromure d'isobutyle. L'effet Raman confirme ici que les catalyseurs utilisés transforment le radical isobutyle en tertibutyle. En outre, les proportions d'isomères n'ont pas varié.

La température paraît être également sans influence : les réactions avec le bromure d'isobutyle et les chlorures métalliques précédents ont été réalisées en maintenant dans le mélange, durant 48 heures, une température de 15°. On obtient pour chaque liquide le même spectre que dans le cas où les réactions ont lieu à chaud, en une heure.

Pour étudier l'influence du chlorure d'aluminium, du chlorure ferrique et de l'acide sulfurique nous avons soumis chacun des liquides (I), (II), (III) à l'action des deux catalyseurs qui n'avaient pas servi à l'obtenir.

Ainsi le mélange de tertibutyltoluène préparé avec le chlorure d'aluminium fut traité par le chlorure ferrique et l'acide sulfurique. 12 g du liquide (I) ont été chauffés pendant une heure, à la température de 100°, en présence de 2 g de chlorure ferrique. D'autre part, une quantité égale fut agitée durant le même temps à la température de 40°, avec 200 g d'acide sulfurique de densité 1,77. Dans les deux cas, le spectre de diffusion n'est pas modifié.

Sur le liquide (II), l'acide sulfurique, dans les mêmes conditions, est également sans action. Par contre, le chlorure d'aluminium fait varier notablement la composition du mélange. Après avoir maintenu à 100° pendant une heure, 12 g de ce liquide en présence de 2 g de chlorure d'aluminium, on constate, à la distillation, que les premières portions passent à partir de 110°, point d'ébullition du toluène et les dernières au delà de 250°, température supérieure au point d'ébullition d'un ditertibutyltoluène. Le spectre Raman de la tête de distillation possède les raies caractéristiques du toluène et celui de la partie qui bout aux environs de 188° est le même que dans le cas du liquide (I) préparé directement avec le chlorure d'aluminium. Ainsi ce catalyseur modifie la proportion des isomères contenus dans le mélange (II). On connaît de nombreuses réactions dans lesquelles le chlorure d'aluminium dédouble les polyalcoylbenzènes; ici, il transforme le tertibutyltoluène en toluène et en ditertibutyltoluène. On peut admettre avec Buu-Hoi et P. Cagniant (3) l'existence de l'ion tertibutyle qui, dans ce cas, alcoyle à nouveau le toluène formé, de telle sorte que la proportion des isomères méta et para devient identique à celle qui est obtenue quand on fait agir le toluène sur le bromure d'isobutyle en présence de chlorure d'aluminium.

Les mêmes observations ont été faites avec le liquide (III); tandis que le chlorure ferrique ne modifie pas le spectre de diffusion, le chlorure d'aluminium, dans les conditions déjà indiquées, transforme le paratertibutyltoluène en un mélange ayant la composition du liquide (I).

Tertibutylxylène symétrique.

En faisant agir le bromure d'isobutyle ou le chlorure de tertibutyle sur le métaxylène, en présence de chlorure d'aluminium, A. Baur (9) a obtenu le tertio-

butylxylène symétrique; ce résultat a été confirmé par Buu-Hoi et P. Cagniant (10) qui ont montré, en outre, que la substitution du chlorure ferrique au chlorure d'aluminium ne modifie pas la constitution du produit formé, contrairement à ce qui se passe avec le toluène. D'autre part, ces auteurs ont préparé le même carbure en condensant, au moyen d'acide sulfurique, le métaxylène et l'alcool butylique tertiaire. E. Noelting (11) avait utilisé antérieurement l'alcool isobutylique. Mais D. Nightingale et L. Irvin Smith (12) prétendent qu'il se forme, avec l'acide sulfurique, le diméthyl-1.3-tertiobutyl-4-benzène et non le carbure de Baur.

Nous avons appliqué l'effet Raman à l'étude du produit obtenu dans ces préparations. Un mélange de métaxylène (106 g) et de bromure d'isobutyle (25 g) a été chauffé modérément avec du chlorure d'aluminium (5 g) ou du chlorure ferrique (5 g). Dans les deux cas, le liquide recueilli présente le même spectre de diffusion :

125 (7), 204 (3), 227 (3), 258 (3), 306 (1), 489 (1), 516 (1), 531 (2), 567 (8), 597 (1), 746 (1), 788 (3), 902 (1), 929 (3), 1001 (10), 1031 (1), 1106 (2), 1142 (2), 1203 (5), 1233 (2), 1306 (3), 1379 (7), 1445 (5), 1463 (5), 1604 (6).

Les fréquences exprimées en cm^{-1} sont suivies du nombre indiquant l'intensité.

Ainsi, les conclusions de Buu-Hoi et P. Cagniant sont confirmées : avec le métaxylène, le chlorure ferrique n'oriente pas la substitution d'une façon différente de celle du chlorure d'aluminium. D'ailleurs, selon D. Nightingale, R. G. Taylor et H. W. Smelser (13), si l'on chauffe à 80° le diméthyl-1.3-tertiobutyl-4-benzène avec du chlorure ferrique, il y a transposition en tertibutylxylène symétrique.

Nous avons fait agir, suivant le procédé de Noelting, 300 g d'acide sulfurique de densité 1,84 sur un mélange maintenu à 45° , comprenant 53 g de métaxylène et 37 g d'alcool isobutylique. Le spectre du liquide ainsi préparé est identique aux deux précédents, ce qui contredit les résultats de D. Nightingale et L. Irvin Smith, d'après lesquels il se formerait, dans ce cas, le diméthyl-1.3-tertiobutyl-4-benzène.

Sur la préparation et le spectre Raman du bromure d'isobutyle.

Au cours de diverses préparations d'halogénures d'isobutyle nous avons constaté que le spectre Raman variait suivant le mode d'obtention de l'halogénure. Dans l'action des hydracides sur l'alcool isobutylique, le radical isobutyle est partiellement isomérisé en tertibutyle, ainsi que l'a déjà signalé A. Freund (14). Aussi le spectre Raman que certains auteurs ont publié pour le bromure d'isobutyle comprend des fréquences appartenant en réalité au bromure de tertibutyle.

Lorsqu'une solution d'acide bromhydrique agit en excès sur l'alcool isobutylique, on recueille un bromure dont le spectre renferme des raies ne figurant pas dans celui du liquide obtenu en faisant écouler du brome dans un mélange de naphthalène et d'alcool isobutylique, suivant le procédé indiqué par M. F. Taboury (15). Recherchant les causes de cette différence, nous avons observé que le naphthalène n'est pas nécessaire : il suffit d'utiliser du brome et de l'alcool isobutylique. Dans les deux cas, avec ou sans naphthalène le rendement en bromure d'isobutyle est abaissé à 45 0/0, par suite de la formation de dérivés bromés supérieurs. On peut admettre que le brome agissant sur une partie de l'alcool fournit un dérivé dibromé et que l'acide bromhydrique résultant de la bromuration de ce dernier éthérifie le reste de l'alcool.

Le spectre du bromure d'isobutyle a été obtenu au moyen des deux raies excitatrices séparées $4046 \text{ \AA}$ (k) et $4358 \text{ \AA}$ (e). Le spectrographe utilisé d'ouverture $f/8$ présentait une dispersion variant de $15 \text{ \AA}$ par mm vers $4.000 \text{ \AA}$ à $37 \text{ \AA}$ par mm vers $5.500 \text{ \AA}$. Les fréquences suivantes sont exprimées en cm^{-1} ; le chiffre entre parenthèses indique l'intensité.

192 (e) (3), 303 (e, k) (6), 392 (e, k) (2), 417 (e, k) (2), 468 (e, k) (4), 619 (e, k) (7), 651 (e, k) (10), 793 (e, k) (3), 809 (e, k) (4), 924 (e, k) (2), 941 (e, k) (3), 960 (e, k) (2), 1059 (e, k) (2), 1110 (e, k) (3), 1173 (e, k) (1), 1199 (e, k) (3), 1230 (e, k) (4), 1310 (e, k) (4), 1433 (e, k) (3), 1449 (e, k) (4), 1462 (e, k) (4), 2869 (e, k) (8), 2905 ± 10 (e, k) (8), 2959 ± 14 (e, k) (10), 3001 (k) (6), 3058 (k) (1), 3148 ± 10 (k) (3).

Ces nombres se rapprochent de ceux de H. Kopper, R. Seka et K. W. F. Kohlrausch (16). Cependant au lieu des raies 946 et 1454 signalées très larges, nous avons trouvé, pour la première, les raies 941 et 960 et pour la seconde, les raies 1433, 1449, 1462. S. Bhagavantam et S. Venkateswaran (17), puis D. Harkins et E. Bowers (18) ont signalé des fréquences voisines de 515 et de 1144; celles-ci doivent être attribuées au bromure de tertibutyle qui, vraisemblablement, était mélangé au bromure d'isobutyle étudié; ces auteurs n'ont pas indiqué le mode de préparation. Nous avons obtenu ces fréquences dans le spectre du bromure préparé par action de l'acide bromhydrique sur l'alcool isobutylique ainsi que sur l'alcool butylique tertiaire.

Ajoutons qu'en ce qui concerne les spectres des chlorures d'isobutyle et de tertibutyle nous n'avons pas observé les mêmes confusions.

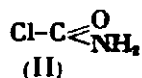
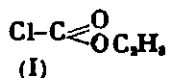
(1) W. KELBE et A. BAUR, *Ber.*, 1883, 18, 2566. — (2) A. BAUR, *Ber.*, 1891, 24, 2832. — (3) BUU-HOI et P. CAGNIANT, *Bull. Soc. chim.*, 1942, 9, 887. — (4) M. BIALOBRZESKI, *Ber.*, 1897, 30, 1773. — (5) W. KELBE et G. PFEIFFER, *Ber.*, 1886, 19, 1724. — (6) M. KONVALOP, *J. Soc. phys. chim. russe*, 1898, 80, 1036. — (7) J. B. SHOESMITH et J. F. MAC GECHEN, *J. Chem. Soc.*, London, 1930, p. 2231. — (8) A. VERLEY, *Bull. Soc. chim.*, 1898, 19, 67. — (9) A. BAUR, *Ber.*, 1891, 24, 2840. — (10) BUU-HOI et P. CAGNIANT, *Bull. Soc. chim.*, 1942, 9, 889. — (11) E. NOELTING, *Ber.*, 1892, 25, 791. — (12) D. NIGHTINGALE et L. IRVIN SMITH, *J. Amer. chem. Soc.*, 1939, 61, 101. — (13) D. NIGHTINGALE, G. TAYLOR et H. W. SMELSER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, 63, 258. — (14) A. FREUND, *J. prakt. chem.* (2), t. 18, p. 31. — (15) M. F. TABOURY, *Bull. Soc. Chim.*, 1911, 9, 125. — (16) H. KOPFER, R. SEKA et K. W. F. KOHLRAUSCH, *Monatsh.*, 1932, 61, 405. — (17) S. BHAGAVANTAM et S. VENKATESWARAN, *Proc. roy. Soc.*, London, 1930, 127 A, 369. — (18) D. HARKINS et E. BOWERS, *Phys. Rev.*, 1931, 38, 1848.

(Faculté des Sciences de Poitiers.
Laboratoire de chimie minérale.)

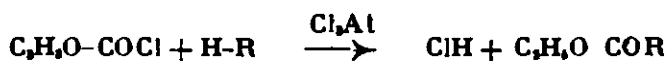
N° 85. — Réactions de Friedel-Crafts avec le chloroformiate d'éthyle; par BUU-HOI et Joseph JANICAUD (12.12.44.)

Dans le présent travail, les auteurs décrivent les réactions qui se produisent lorsque l'on met en présence de chlorure d'aluminium des mélanges du chloroformiate d'éthyle avec divers hydrocarbures aromatiques. Dans aucun cas étudié, il n'a été possible d'isoler la moindre trace des esters éthyliques d'acides aromatiques nucléaires R-CO₂H dont on pouvait imaginer la formation, le chloroformiate d'éthyle ne réagissant que comme facteur d'éthylation. Dans certains cas, les carbures éthylés ont été obtenus avec de meilleurs rendements que par l'emploi des halogénures d'éthyle.

D'après sa formule de constitution (I) et son mode d'obtention, le chloroformiate d'éthyle peut se présenter à la fois comme un ester d'acide, et comme un chlorure d'acide. De fait, ce corps agit sur les alcools, l'ammoniaque, l'hydrazine ou l'azoture



d'ammonium de la même manière que le chlorure d'acétyle. D'autre part, on sait que l'amide correspondant (II) est susceptible de réagir sur les hydrocarbures aromatiques en présence de chlorure d'aluminium pour engendrer des amides d'acides aromatiques. On pouvait donc raisonnablement se demander si l'on ne pouvait pas aboutir à des esters éthyliques d'acides aromatiques R-CO₂C₂H₅, en condensant le chloroformiate d'éthyle avec des hydrocarbures aromatiques dans les conditions de la réaction de Friedel-Crafts :



Peu d'indications en ce sens existaient jusqu'ici dans la littérature. Wilm et Wischin (1) n'ont pu obtenir aucune réaction entre le chloroformiate d'éthyle et le benzène, même à 150° en tubes scellés. En 1882, Rennie (2) montre qu'en faisant agir (I) sur le benzène à une température adéquate, on obtient de l'éthylbenzène; cet auteur explique la formation d'éthylbenzène par la décomposition de (I) en chlorure d'éthyle et gaz carbonique. Rennie observe effectivement une pareille décomposition en faisant agir le chlorure d'aluminium sur le chloroformiate d'éthyle : il se produit une décomposition violente ayant lieu même à froid. Deux ans plus tard, en 1884, Friedel et Crafts (3), au cours de leurs mémorables travaux sur l'action des dérivés halogénés sur les hydrocarbures aromatiques en présence de chlorure d'aluminium, rapportent qu'ils obtiennent également de l'éthylbenzène dans l'action de (I) sur le benzène en présence de ce chlorure métallique. Dans cette réaction, il se forme aussi des benzènes plusieurs fois éthylés; « ici encore », écrivent ces auteurs, « comme dans tous les cas analogues » (action du chloracétate d'éthyle) « il y a eu saponification de l'éther par l'acide chlorhydrique et formation de dérivés du chlorure alcoolique » (en l'espèce, du chlorure d'éthyle).

En accord avec Rennie et contre l'opinion de Friedel et Crafts, nous avons trouvé que Cl₃Al décompose le chloroformiate d'éthyle selon la réaction : Cl-CO₂C₂H₅ → ClC₂H₅ + CO₂ sans qu'il se produise la moindre libération de gaz chlorhydrique. La catalyse de décomposition est donc l'œuvre de la molécule Cl₃Al en entier; d'ailleurs, nous avons constaté que cet effet catalytique existe également chez le chlorure ferrique, et n'existe pas par contre chez une série d'autres chlorures métalliques (Cl₃Zn, Cl₃Sn) ou métalloïdiques (Cl₃As, Cl₃Sb, etc...). Quoi qu'il en soit, nous nous proposons dans la présente communi-

cation d'étudier avec quelque détail la condensation de (I) avec le benzène, le toluène, l'éthylbenzène, la tétraline et le naphthalène.

1° *Benzène*. — Nous avons dissous 20 g de chloroformiate d'éthyle dans 200 cm³ de benzène, et nous avons ajouté à ce mélange maintenu à la température ordinaire (18°-20°) 40 g de chlorure d'aluminium finement pulvérisé, par petites pincées. Il se produit une réaction vive et rapide, avec dégagement abondant d'acide chlorhydrique. On laisse la réaction se calmer, puis chauffe légèrement au bain-marie pendant une demi-heure, et finalement, fait le vide pendant quelques minutes pour achever le dégagement gazeux. On décompose par la glace chlorhydrique, traite comme d'ordinaire et distille le produit final. On récupère d'abord du benzène, puis obtient de l'éthylbenzène, distillant vers 130°-145°. Après rectification, on a 10 g de carbure pur E = 134°-136°, ce qui représente un rendement voisin de 40 0/0 de la théorie (calculé en chloroformiate d'éthyle). Rappelons que les rendements indiqués dans la littérature pour les diverses préparations de l'éthylbenzène (4) varient de 70 à 90 0/0. Dans les queues de distillation, nous avons pu isoler environ 2 g d'un mélange de diéthylbenzènes bouillant entre 175° et 185°; par contre, il n'a été trouvé aucune trace de benzoate d'éthyle. En conclusion, l'action de (I) sur le benzène en présence de Cl₂Al réside bien dans une éthylation; quoique les rendements en éthylbenzène soient nettement inférieurs à ceux obtenus avec les halogénures d'éthyle, ils sont loin d'être négligeables.

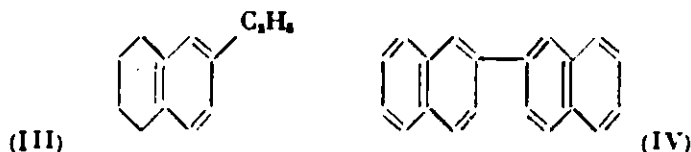
2° *Toluène*. — La technique employée est la même que dans l'exemple ci-dessus, y compris les proportions respectives des réactifs. Après le traitement habituel, nous avons recueilli : 5 g d'un mélange des 3 éthyltoluènes possibles, bouillant entre 155° et 165° après rectification. Ceci correspond à un rendement d'environ 20 0/0 seulement, c'est-à-dire sensiblement 2 fois moindre que dans le cas du benzène. Par analogie avec ce qui se passe dans les réactions ordinaires de Friedel-Crafts, on peut admettre que la majeure partie de ce mélange est constituée par le para-éthyltoluène; d'ailleurs, le point d'ébullition se rapproche plutôt de celui de ce dernier carbure (E = 162°). En fin de distillation, il passe environ 2 cm³ de diéthyltoluènes bouillant autour de 190°-195°. Ici encore, il n'a pas été possible d'isoler de traces de para-toluate d'éthyle (on peut transformer les traces éventuelles de ce dernier corps en acide libre par saponification : il n'a été obtenu aucune parcelle d'un pareil acide).

3° *Ethylbenzène*. — En substituant l'éthylbenzène au toluène, nous avons obtenu seulement quelques g d'un mélange de diéthylbenzènes analogue à celui obtenu dans l'expérience avec le benzène. Ceci montre que les rendements de la mono-éthylation décroissent du benzène à ses homologues supérieurs. Au contraire, la quantité de produits polyéthylés augmente dans des proportions notables. L'action d'un grand excès de brome sur le mélange de diéthylbenzènes obtenu n'a conduit par ailleurs à aucun dérivé cristallisé (on sait que si l'on brome à fond chacun des 3 isomères, à l'état pur, on aboutit dans chaque cas à un dérivé tétrabromé solide).

4° *Tétraline*. — Nous avons pris : 200 g de tétraline pure, 20 g de chloroformiate d'éthyle et 40 g de chlorure d'aluminium. Ici encore, la réaction se fait très bien, avec un grand dégagement gazeux. Au traitement, nous avons obtenu une quantité importante de fractions moyennes distillant après 220°. La fraction 220°-250°, rectifiée à 3 reprises, a donné finalement 3 g de monoéthyltétraline bouillant vers 244°-246° sous la pression normale. La constitution de ce corps a été déterminée en le déshydrogénant par le soufre : le carbure obtenu fournit un picrate fondant à l'état brut vers 100°, et qui peut être résolu en un picrate, F. 149° (correspondant au naphthalène) et un picrate, F. 70°, qui doit être celui du β-éthyl-naphthalène (la littérature indique pour ce dernier carbure un picrate, F. 72°). Il semble donc que les 3 g ainsi obtenus constituent de la β-éthyltétraline souillée par des traces de tétraline (nous ne pouvons dire si l'α-éthyltétraline y est aussi contenue ou non). La β-éthyltétraline (III) a été synthétisée par Boedtker et Rambech (5) en faisant agir le bromure d'éthyle sur la tétraline en présence de Cl₂Al. Si nous examinons les rendements obtenus par ces auteurs, on constate que les nôtres sont nettement meilleurs (exprimés en chlorure d'éthyle). En effet, Boedtker et Rambech ont obtenu, à partir de 400 g de bromure d'éthyle, 20 g seulement de β-éthyltétraline. Voilà donc un cas où l'éthylation par le chloroformiate semble être plus avantageux que celle par les halogénures d'éthyle eux-mêmes. Ici encore, il est inutile de dire que nous n'avons obtenu aucune trace de produit saponifiable.

5° *Naphtalène*. — Nous avons pris : 175 g de naphthalène dissous dans 700 cm³ de benzène, 50 g de chloroformiate d'éthyle et 60 g de chlorure d'aluminium. La réaction ne se déclenche que par un léger chauffage au bain-marie. Nous n'avons obtenu à la distillation qu'environ 5 g d'un liquide bouillant vers 250°-252°, ce qui correspond à peu près à l'éthyl-naphthalène, mais qui n'a pas fourni de picrate cristallisé. Si ces 5 g contiennent des éthyl-naphthalènes, ils ne peuvent donc correspondre qu'à un mélange très impur. Après cette fraction, il a passé un liquide bouillant jusqu'à 340° sous la pression ordinaire. Enfin, il est resté dans le ballon

une grande quantité d'une résine jaunâtre que nous avons distillé sous vide (16 mm). Jusqu'à 350°, il a passé une huile extrêmement épaisse qui cristallise partiellement par refroidissement. Les cristaux sont séparés par capillarité de l'huile qui les englobe, et triturés ensuite avec du benzène. Après 2 recristallisations successives dans l'alcool, on obtient de belles paillettes incolores fondant à 180° (rendement 5 g environ). Il s'agit donc là du β,β -dinaphtyle (IV), dont la littérature indique



180°-181° comme point de fusion. On sait que de nombreuses recherches ont abouti à l'obtention de ce corps à partir du naphthalène et du chlorure d'aluminium seul ou en présence de substances très variées (6) : chlorure de méthylène, chloroforme, nickel-carbonyl, chlorure de méthyle, etc. Nos résultats confirment donc entièrement ces travaux antérieurs, et montrent une fois de plus la grande aptitude du naphthalène à se souder à lui-même en présence du chlorure d'aluminium.

Conclusions.

a) Dans aucun des cas étudiés, le chloroformiate d'éthyle, agissant sur un carbure aromatique en présence de chlorure d'aluminium, n'a donné naissance à un ester éthylique d'acide aromatique, ce qui différencie foncièrement (I) de son amide (II).

b) Dans certains cas, le chloroformiate d'éthyle constitue un agent d'éthylation acceptable : par exemple dans le cas du benzène ou de la tétraline. Dans tous les cas, il agit comme le chlorure d'éthyle à l'état naissant.

c) Les chlorures d'aluminium et de Fe^{III} possèdent la curieuse propriété de cliver la molécule de chloroformiate d'éthyle en chlorure d'éthyle et gaz carbonique, et cela, en l'absence de toute trace d'acide chlorhydrique contrairement à l'hypothèse soutenue par Friedel et Crafts. Un grand nombre d'autres chlorures essayés ne sont pas actifs.

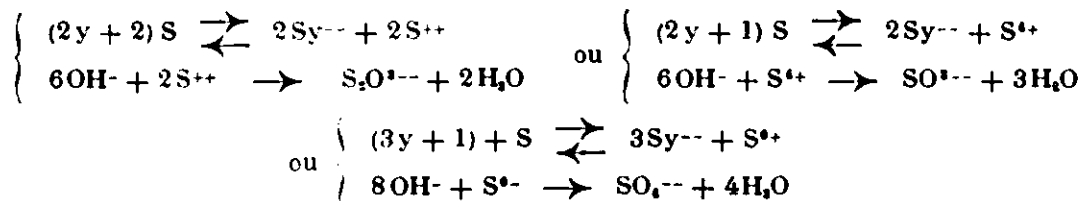
(1) WILM et WISCHIN, *Liebig's Annalen*, t. 147, p. 150. — (2) RENNIE, *Journ. chem. Soc.*, 1882, 41, 33. — (3) FRIEDEL et CRAFTS, *Annales de chim.* (6), 1884, 1, 527. — (4) BEILSTEIN, 4^e éd., t. 5, p. 352. — (5) BODTKER et RAMBECH, *Bull. soc. chim.* (4), 1924, 35, 632. — (6) BEILSTEIN, 4^e éd., t. 5, p. 727.

(École Polytechnique, Paris,
Laboratoire de Chimie organique.)

N° 86. — Constitution et équilibre des bouillies sulfocalciques. I. Les conditions de formation en relation avec le système hypoeulfite-sulfite; par Gabriel VALENSI; (13.12.44.)

INTRODUCTION

Il n'est pas exceptionnel qu'un élément possédant des valences des deux signes réagisse sur lui-même pour fournir des états de polarités opposées : c'est le cas du chlore dans la formation des hypochlorites et des chlorates. C'est aussi celui du soufre dont les formes positives sont complexées par l'oxygène en milieu basique, ce qui se schématise par un des processus :

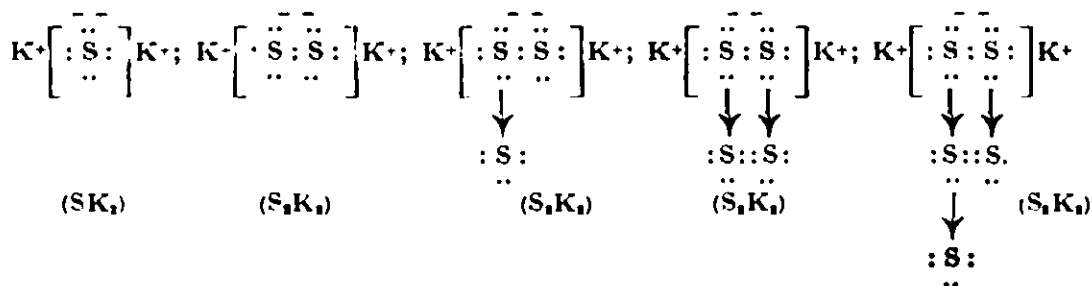


En présence de chaux, on observera l'une ou l'autre des transformations globales :



Confirmant des résultats déjà anciens (1), Sanfourche (2) affirme l'exclusivité de la réaction (1). Cependant, certains produits industriels concentrés (comme la bouillie S. P. C. I. V.) à 350 g de soufre par litre, contiennent bien moins de soufre d'hyposulfite que de soufre de monosulfure — en désignant ainsi le premier atome lié au calcium, indépendamment des $y-1$ autres de $SyCa$, regardés comme soufre de polysulfure et tandis que l'hyposulfite de chaux est très soluble, la pratique de la fabrication constate un dépôt effectif, riche en sulfite de chaux, ce qui serait plutôt conforme à la réaction (2). On n'y trouve par contre, que peu de sulfate.

Quant au soufre de polysulfure, il pourrait *a priori* varier largement, ce qu'interprètent les représentations de Pearson et Robinson (3) admettant des liaisons polaires au métal, une liaison de covalence entre deux atomes de métalloïde, mais des liaisons de coordination par adoption sans contre-partie d'un doublet disponible, pour chacun des atomes suivants :



Ces composés sont effectivement révélés par l'analyse thermique des systèmes $S-SK_2$ ou $S-SNa$, (4) et isolables, plus ou moins hydratés, par divers procédés; S_2Na , pourrait même être engendré dans l'ammoniac liquide (5).

Les acides correspondants, du type eau oxygénée, très instables se décomposent en hydrogène sulfuré et en soufre dès que l'on cherche à les déplacer; seul le pentasulfure d'hydrogène semble avoir été séparé (6). Ils doivent néanmoins être considérés comme d'autant plus forts que le soufre y est en moyenne plus positif, ce qui est d'ailleurs une règle commune aux éléments à valences diverses; d'où une hydrolyse saline d'autant plus prononcée que (y) est plus petit (7).

Jointe au fait de la précipitation du sulfite, qui facilite la distinction des liqueurs (1) (2), cette circonstance simplifie dans une certaine mesure l'étude des bouillies sulfocalciques, en raison de la faible solubilité de la chaux elle-même, qui, réduisant le pH du milieu, élimine par hydrolyse totale tous les termes inférieurs : on admet généralement avec Sanfourche (2) que le (y) moyen n'y est compris qu'entre 4 et 5.

Une telle étude demeure néanmoins difficile en raison :

a) De la multiplicité des équilibres possibles entre les constituants malgré tout existants : sulfite, hyposulfite, polysulfures et leurs produits d'hydrolyse, c'est-à-dire soufre, chaux, sulphydrate $[2 SyCa + 2 H_2O \rightleftharpoons 2 (y-1)S + (SH)_2Ca + Ca(OH)_2]$,

hydrogène sulfuré $[(SH)_2Ca + 2 H_2O \rightleftharpoons 2 SH_2 + Ca(OH)_2]$ et, de plus, polysulfures basiques insolubles assez mal définis, $S_2Ca \cdot 2 CaO \cdot 10$ ou $11 H_2O$ suivant Herschell (8), $S_2Ca \cdot 4 CaO \cdot 18 H_2O$ suivant Schöne (9), $S_2Ca \cdot 3 CaO \cdot 14 H_2O$ suivant Geuther (10), dont Sanfourche (2) a montré l'accroissement régulier de la teneur en chaux par simple lavage.

b) De la difficulté de concevoir de bonnes méthodes d'analyse pour distinguer ces divers états du soufre.

c) De l'instabilité de la plupart de ces produits, qui sont en évolution continuelle, notamment à l'air, où le gaz carbonique agit comme acide, libérant du soufre, du sulphydrate et de l'hydrogène sulfuré, et où l'oxygène agit à la fois comme oxydant et comme alcalinisant $(O_2 + 2 H_2O + 4 e \rightleftharpoons 4 OH^-)$ engendrant de l'hyposulfite et déplaçant les équilibres d'hydrolyse.

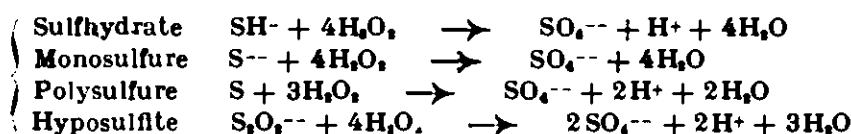
Aussi, la présente recherche, dont le but est d'essayer de coordonner les phénomènes observés ne prétend pas à des mesures précises : ce mémoire, surtout relatif à la répartition du soufre oxydé, comme celui qui lui fera suite, surtout relatif à la répartition du soufre réduit, ne constituent qu'une première ébauche.

MÉTHODES ANALYTIQUES.

Nous ne passerons pas en revue tous les modes de dosages qui ont été proposés : le groupement ici adopté est celui qui nous a fourni les meilleurs bilans, tant en soufre, qu'en chaux. Un certain nombre de prescriptions se sont trouvées légitimées *a posteriori* par des résultats qui feront l'objet du second mémoire : nous diluons

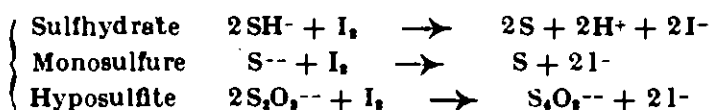
ainsi la bouillie au 1/20, ce qui, grâce au pouvoir tampon, ne modifie que peu le pH généralement voisin de 11, et par conséquent l'hydrolyse. L'alcalinité libre peut être négligée dans la balance anions-cathions et nous verrons qu'il en est de même pour l'hydrogène sulfuré dans le bilan du soufre. Au moins, en première approximation, on pourra enfin négliger le sulfite et le sulfate présents dans la solution, en raison de leurs faibles solubilités, encore diminuées par le jeu des produits ioniques, en présence de grandes quantités de calcium.

a) Le soufre total est dosé volumétriquement, par l'intermédiaire du sulfate de benzidine, après oxydation d'une prise d'essai par l'eau oxygénée en milieu sodique. Durant cette oxydation, chaque état particulier subit :



L'acidité qui apparaît est résorbée par la soude, et l'on peut donc déduire de l'alcalinité perdue la somme du soufre de sulphydrate, du soufre d'hyposulfite et du double de soufre de polysulfure.

b) Une seconde prise d'essai est oxydée par l'iode, qui réagit ainsi :



On en déduit la somme du soufre de sulphydrate, du double du soufre de monosulfure et de la moitié du soufre d'hyposulfite. Nous avons cependant constaté l'odeur d'hydrogène sulfuré vers la fin de l'adjonction d'iode, ce qui s'explique par l'action de l'acidité qui a pris naissance sur le sulphydrate encore présent. Dans certains cas, cette perte en soufre n'est pas négligeable, et nous la corrigeons en entraînant par un léger courant d'air barbotant dans une solution de soude, ensuite titrée à l'iode, l'atmosphère du récipient.

De plus, la mesure de l'acidité apparue en fin du titrage, corrigée par la perte en hydrogène sulfuré, donne le soufre de sulphydrate.

c) Une troisième prise d'essai est précipitée avec du carbonate de plomb et titrée à l'iode après filtration. Seul, l'hyposulfite, qui est oxydé en tétrathionate subsiste. Nous avons donc quatre équations pour déterminer quatre inconnues. Il reste à doser le calcium, par l'oxalate d'ammonium, sur une dernière prise d'essai.

Au point de vue pratique, chacune des prises effectuées sur la dilution au 1/20 est de 10 cm³. La première est versée dans 10 cm³ de soude N + 60 cm³ d'eau oxygénée à 12 volumes (*), et soumise à 1/2 heure d'ébullition. Elle reçoit 50 cm³ d'acide chlorhydrique N/10 et est neutralisée par c cm³ de soude N/10 en présence de phthaléine. On étend ensuite à 200 cm³, prélève 50 cm³ dans une solution de benzidine (II), filtre, titre par d cm³ de soude décimale le précipité en suspension dans l'eau chaude et en présence de phthaléine. La seconde est titrée par a cm³ d'iode N/10 en présence d'empois. L'hydrogène sulfuré évadé est reçu dans une solution diluée de soude, ensuite versée dans 5 cm³ d'iode fortement chlorhydrique, dont l'excès est dosé en retour par une solution N/10 d'hyposulfite, d'où, par différence, les v cm³ d'iode effectivement utilisés. Le liquide qui a reçu les a cm³ d'iode est neutralisé par b cm³ de soude décimale en présence de phthaléine. La troisième est malaxée avec du carbonate de plomb, jetée sur filtre, lavée et titrée, par h cm³ d'iode N/10. La quatrième est débarrassée par acidification, ébullition et filtration de la majeure partie du soufre, neutralisée par l'ammoniaque, précipitée par l'oxalate d'ammonium à l'ébullition. On filtre, lave, dissout le précipité dans de l'acide sulfurique à 30 0/0 et titre à chaud par e cm³ de permanganate N/10. D'où, en grammes par litre :

Soufre d'hyposulfite	$S_h = 12,8 h$
Soufre de monosulfure	$S_m = 3,2 (a - h - v - 2 b).$
Soufre de sulphydrate	$S_s = 6,4 (b + v).$
Soufre de polysulfure	$S_p = 3,2 (50 + c - b - v - 2 h).$
Soufre total	$S_t = 12,8 d.$
Calcium total	$Ca_t = 4 e.$

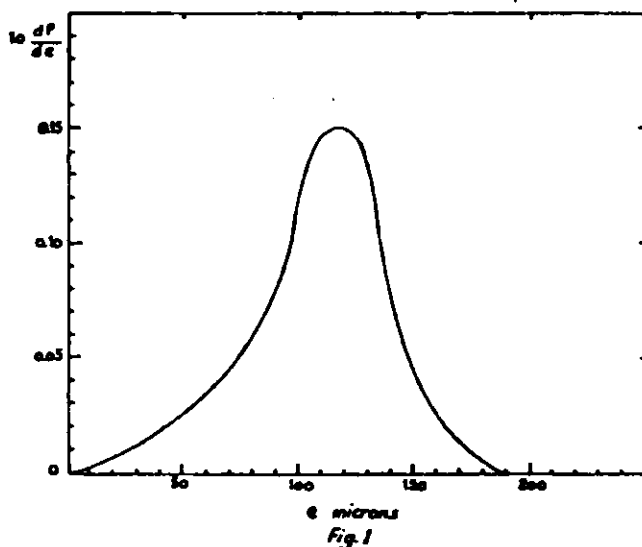
Les contrôles, bilan du soufre ($S_t = S_h + S_m + S_s + S_p$) et balance des cathions

$$\left[Ca_t - \frac{40}{64} (S_h + S_s) + \frac{40}{32} S_m \right] \text{ se vérifient en général à 2 ou 3 0/0 près.}$$

(*) Il y a lieu de corriger les résultats, d'une part, du soufre, d'autre part, de l'acidité apportés par l'eau oxygénée, et déterminés dans un essai à blanc.

INFLUENCE DES PROPORTIONS RELATIVES DE SOUFRE ET DE CHAUX.

Presque toutes les formules de bouillies mentionnées dans la littérature technique (12) indiquent une quantité de soufre double de celle de chaux vive. Ceci correspond à la réaction (2) pour $y = 5$, ce que vérifie à peu près l'analyse. La proportion d'eau est par contre très variable, depuis 6 fois (formule Mazade) jusqu'à 3 fois le poids de soufre (formule Scott). Les bouillies plus concentrées s'obtiennent en général par évaporation ultérieure dans le vide. On se rend d'ailleurs bien compte que la masse, trop épaisse et difficile à agiter, réagit mal si la quantité d'eau devient trop faible.



Dans une première série d'expériences destinée à mettre en évidence l'influence de la composition du corps de fonds, nous avons réalisé une série de complexes comprenant uniformément 200 cm³ d'eau pour 157 g du mélange de soufre et *chaux éteinte* à 94 0/0. Le soufre utilisé est un soufre trituré, considéré comme pur et dont la répartition granulométrique est donnée par la figure 1. L'épaisseur approximative des grains en microns ϵ figure en abscisse, et la dérivée $10 \frac{d\rho}{d\epsilon}$ de la frac-

tion de la masse ayant une épaisseur inférieure à ϵ figure en ordonnée. Ce facteur dimensionnel règle en grande partie la vitesse de l'attaque, et, bien qu'il n'ait pas été pris en considération jusqu'ici, il semble bien qu'il soit responsable des différences de durée de cuisson préconisées selon les auteurs. L'état granulométrique de la chaux a par contre, moins d'importance, ce constituant ne réagissant que par l'intermédiaire de sa solution saturée.

Chaque complexe a été soumis à 2 heures d'ébullition dans un ballon de 500 cm³ muni d'un réfrigérant ascendant. La température passe progressivement de 100° à 104° C environ. L'influence de ce facteur n'a pas été étudiée quantitativement; nous nous sommes cependant rendus compte d'un léger jaunissement de la phase liquide en 24 heures, à la température du laboratoire, ce qui signifie que la réaction, encore que très lente, est déjà manifeste à froid. Toutefois, opérer à l'ébullition présente le triple avantage de réaliser des opérations presque thermostatiques, un moyen simple d'agitation et des conditions analogues à celles de la fabrication. Après refroidissement et essorage, les bouillies obtenues étaient pesées et soumises à l'analyse; leurs densités ont également été déterminées.

Les figures 2 et 3 résument les résultats obtenus. La première indique la composition volumique; la seconde la répartition du soufre initial entre la bouillie (ρ_B), et les diverses phases solides, c'est-à-dire le sulfite (ρ_s), l'oxysulfure (ρ_o) et l'état libre (ρ_{lib}). Elle indique également la masse π en g de bouillie obtenue et l'indice (y) de polysulfuration. Le soufre de sulphydrate, en quantité trop faible n'a pas été figuré; il est de l'ordre de 1 g/l et s'accroît avec la proportion de soufre. De plus, vues les difficultés d'étude directe du sédiment, celui-ci a été calculé en tenant compte des bilans d'eau, de soufre et de calcium, et en admettant que l'oxysulfure, ainsi qu'il résulte des formules d'Herschell, Geuther, Sanfourche ou nos propres analyses, contient le soufre à l'état de S_2Ca .

En définitive on voit que :

1° Le rapport $S/Ca O = 2$, conforme à la réaction (2), est effectivement le rapport optimum, correspondant à des maxima de soufre de monosulfure, de soufre de polysulfure, de soufre total, de calcium total et de masse de bouillie;

2° Pour la même valeur de ce rapport, la quantité d'hyposulfite passe, par

contre, par un minimum. Comme elle s'annule évidemment en absence de chaux ou de soufre, ce minimum doit se situer entre deux maxima; la courbe Sh a été prolongée au juger pour les régions riches en chaux et calculée comme il le sera vu plus loin pour les régions riches en soufre. De plus, le soufre d'hyposulfite, toujours inférieur au soufre de monosulfure, n'en représente environ que 12 0/0 pour le mélange optimum, ce qui dénote encore la prédominance de la réaction (2).

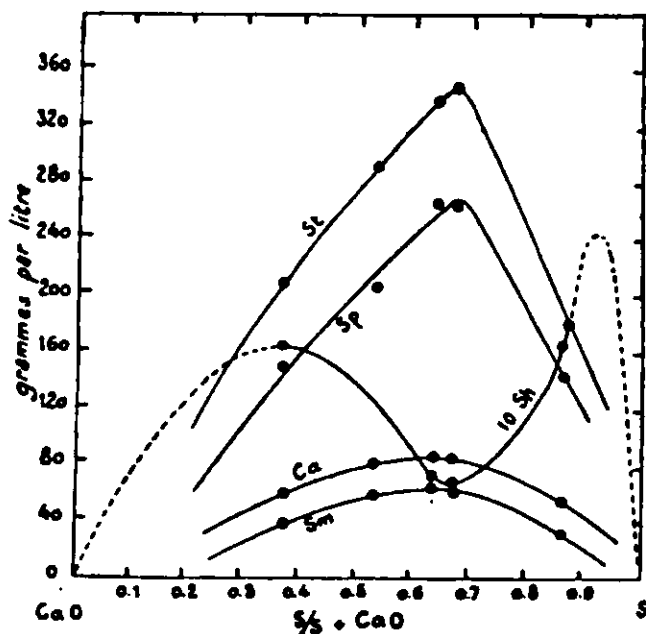


Fig. 2

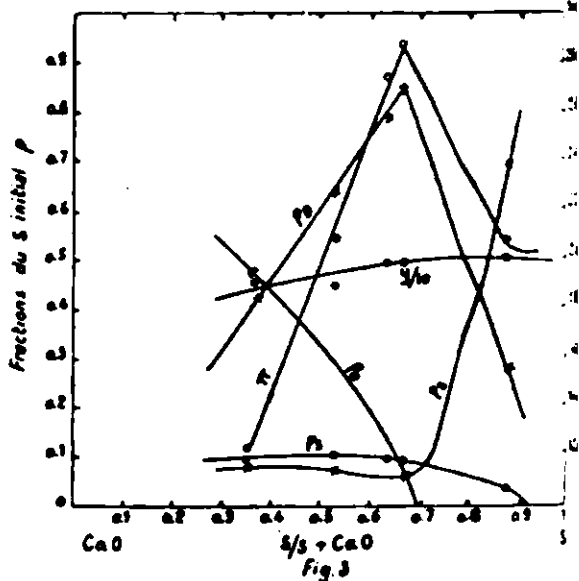


Fig. 3

3° L'indice (y) varie de 4,5 à 5 quand le rapport $S/S + CaO$ passe de 0,37 à sa valeur normale de 0,67; il se maintient ensuite sensiblement constant. Ceci est lié à l'hydrolyse progressive de S_2Ca au fur et à mesure que le milieu devient moins basique;

4° L'oxysulfure, qui cristallise en beaux cristaux jaunes adhérents aux parois, est toujours présent quand on emploie plus de chaux que ne l'exige l'équation (2) avec $y = 5$; il est d'autant plus abondant que l'excès est plus grand, et c'est ce qui explique la diminution corrélative de la masse de bouillie. Mais, également produit d'hydrolyse, il n'apparaît ni avec les proportions normales, ni avec un excès de soufre;

5° Un tel excès se retrouve d'ailleurs intact, mais 10 0/0 environ du soufre primitif subsistent aussi à l'état libre quand on emploie trop de chaux. Cela est dû à une réaction incomplète, notamment à cause d'un mauvais mouillage du soufre qui a tendance à s'agglomérer en boules impénétrées. Nous englobons d'ailleurs dans le soufre libre, la petite quantité qui s'évade sous forme d'hydrogène sulfuré et qui est évaluée ci-dessous.

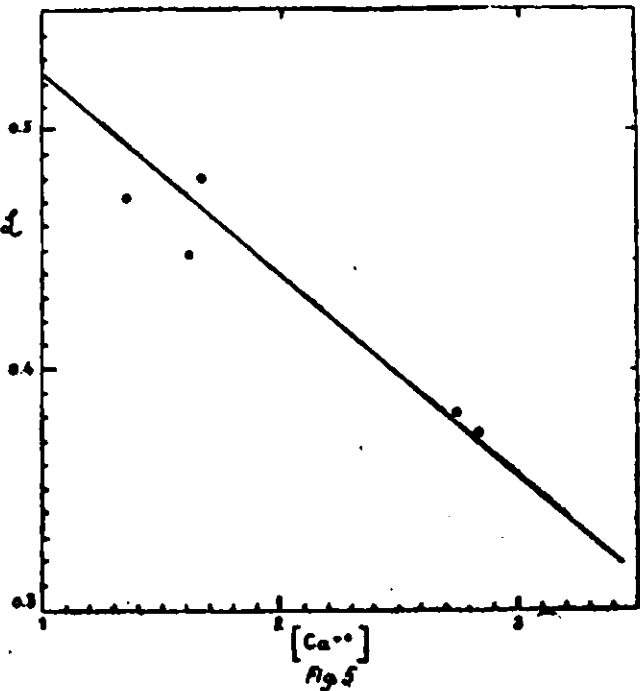
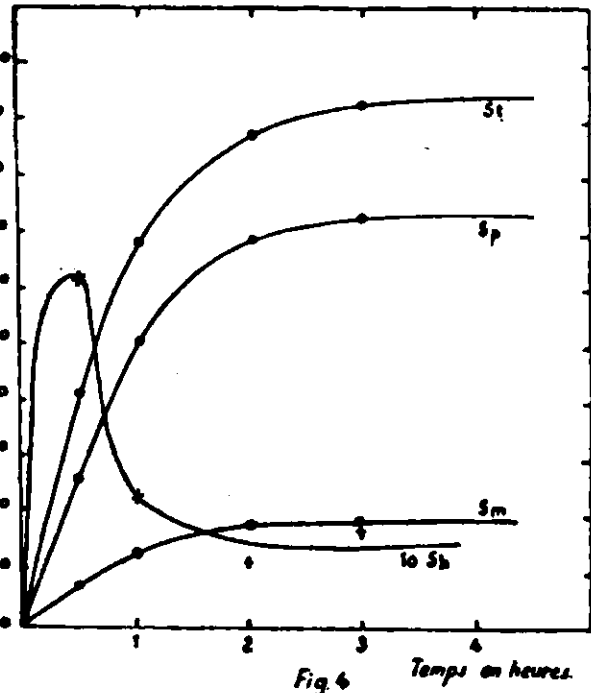
INFLUENCE DE LA DURÉE DE CUISSON.

Adoptant dès lors le rapport optimum $S/O Ca = 2$, nous avons effectué un essai de plus longue durée en faisant barboter le gaz qui s'échappe à travers une solution de soude, afin d'y doser ultérieurement l'hydrogène sulfuré et en procédant à des prélèvements de la phase liquide à intervalles réguliers.

Une trace de sel de fer avait été introduite comme témoin dans l'absorbant. Le noircissement est apparu au bout de deux heures, ce qui signifie que la perte en hydrogène sulfuré ne se manifeste pratiquement qu'au delà de ce temps. Au bout de six heures d'ébullition, le soufre fixé a été déterminé par la méthode à la benzidine, après oxydation par l'eau oxygénée. Nous en avons trouvé 1,4 g ce qui ne représente que 1,5 0/0 du soufre initial et un taux horaire moyen d'évasion de 0,4 0/0 après la seconde heure.

Les compositions successivement acquises par la phase liquide sont indiquées par la figure 4. On voit que la réaction est pratiquement terminée au bout de 3 heures et que les soufres de monosulfure, de polysulfure et total croissent très régulièrement jusque là. Par contre, le soufre d'hyposulfite passe par un maximum vers 1/2 heure, puis décroît. On pourrait en déduire que la réaction (1) est obligatoirement la réaction primaire, à laquelle se superpose la décomposition lente de l'hyposulfite en sulfite et en soufre. Nous verrons cependant que cette interprétation n'est pas absolument correcte.

On remarque enfin que l'indice (y), d'abord voisin de 4,5 s'établit aux environs de 5 après 2 heures. Cela s'explique encore par l'influence sur l'hydrolyse de S_2Ca , de la diminution progressive d'alcalinité, en vertu de la loi du produit de solubilité, corrélativement à l'enrichissement du milieu en ions Ca^{++} .



INFLUENCE DE LA PROPORTION D'EAU.

Il restait à examiner l'effet d'une dilution plus ou moins grande du mélange primitif. Continuant à adopter le rapport $S/CaO = 2$, nous avons soumis à une ébullition de 3 heures quatre nouveaux complexes contenant une quantité fixe d'eau et des quantités décroissantes de soufre et chaux éteinte, ici à 96 0/0. Le tableau I résume les résultats obtenus.

TABLEAU I.

Influence de la proportion d'eau.

Mélange initial					Bouillie formée					Masse de bouillie obtenue
Indice des bouillies	H ₂ O	(OH) ₂ Ca 100 0/0	(OH) ₂ Ca 96 0/0	S	S _p	S _m	S _p	S _t		
A	183 g	26,2 g	27,2 g	39,3 g	20,5g/l	30,5g/l	120,1g/l	178g/l	218 g	
B	188 g	17,4 g	18,2 g	26,2 g	23,1	18,9	75,6	116	195 g	
C	183 g	12,2 g	12,8 g	18,5 g	12,2	14,1	58,4	86	182 g	
D	183 g	9,2 g	9,6 g	13,8 g	9,4	11,2	40,8	61,5	166 g	

Les diverses quantités dosées décroissent quand la dilution augmente sauf Sh , qui ici encore passe par un maximum. Il est surtout intéressant de se rendre compte que le rapport du soufre d'hyposulfite au soufre de monosulfure, d'abord bien inférieur à l'unité pour les bouillies les plus concentrées, s'établit ensuite sensiblement à la valeur 1, pour les bouillies riches en eau. Cela prouve que la réaction (1) prédomine d'autant plus sur la réaction (2) que la dilution est grande, et cela jusqu'à s'y substituer complètement. L'on s'explique maintenant l'anomalie apparente des résultats de Tartar et de Sanfourche (*loc. cit.*), qui se rapportent tout simplement à des conditions bien différentes de celles de la fabrication *directe* des bouillies concentrées. Sanfourche ne donne il est vrai aucune indication sur la constitution de ses mélanges $H_2O + S + (OH)_2Ca$. Il s'étend plus longuement, par contre, sur une autre catégorie de bouillies engendrées dans les mélanges $H_2O + S + S_2Ca$ et les plus concentrées, probablement analogues aux plus concentrées des premières, ne contenaient que 80 g de S_2Ca par litre, soit 12,8 g de S_m . Elles s'intercalaient donc entre nos bouillies C et D, effectivement soumises à la seule réaction (1).

L'on s'explique en même temps pourquoi dans la figure 2, Sh passe par un minimum : ce n'est pas l'effet de la variation du rapport S/O Ca, mais celui de la plus grande dilution de la bouillie finale quand l'un ou l'autre des constituants solides est en défaut. Et l'on comprend aussi le maximum de Sh en fonction de la durée de cuisson (fig. 4), puisque le milieu dilué initial impose une teneur plus grande en hyposulfite que le milieu concentré final. La réaction (1) ne précède donc pas nécessairement la décomposition de l'hyposulfite en sulfite, et la réaction (2) peut fort bien se développer directement dès que le milieu est suffisamment concentré.

INTERPRÉTATION THÉORIQUE.

I. — Considérons l'équilibre :



entre l'ion hyposulfureux, l'ion sulfureux, tous deux en solution, et le soufre à l'état solide. La loi d'action de masses qui explique la formation des hyposulfites

$$\frac{[\text{SO}_3^{--}]}{[\text{S}_2\text{O}_4^{--}]} = k \quad (4)$$

alcalins par action du soufre sur les sulfites, explique ici, réciproquement, la décomposition de l'hyposulfite de calcium qui est très soluble, par ébullition de sa solution concentrée : les ions SO_3^{--} sont en effet éliminés de la phase liquide sous forme de sulfite de calcium peu soluble, au fur et à mesure de leur formation. Si l'on combine alors à l'équation (4) la loi du produit de solubilité du sulfite de calcium.

$$[\text{SO}_3^{--}][\text{Ca}^{++}] = L$$

l'on obtient la nouvelle relation :

$$[\text{S}_2\text{O}_4^{--}][\text{Ca}^{++}] = \frac{L}{K} \quad (5)$$

qui implique qu'une bouillie sulfocalcique, engendrée à 100°, contient d'autant moins d'hyposulfite qu'elle est riche en calcium, c'est-à-dire, conformément à l'expérience, qu'elle est plus concentrée.

La vérification quantitative de l'équation (5) ne se réalise cependant qu'à 15 0/0 près environ, le produit ionique croissant systématiquement avec la teneur en calcium. Cela tient à ce que les solutions étudiées, voisines de la binormalité, sont trop concentrées. En introduisant les coefficients d'activité on aurait :

$$[\text{S}_2\text{O}_4^{--}][\text{Ca}^{++}] = \frac{L}{h \gamma_{\text{S}_2\text{O}_4^{--}} \gamma_{\text{Ca}^{++}}} = \frac{L}{k \gamma_{\pm}} = \mathcal{L}$$

$\mathcal{L}$ désignant une quantité variable avec la force ionique, qui ici équivaut à 4 $[\text{Ca}^{++}]$. La variation en a été calculée dans le système « molarités », c'est-à-dire en évaluant les concentrations par le nombre d'ions-g de chaque espèce, contenus dans 1.000 g du solvant. Aux erreurs d'expérience près, on obtient ainsi une ligne droite (fig. 5) d'équation :

$$\mathcal{L} = 0,610 - 0,084[\text{Ca}^{++}] \quad (6)$$

Nous n'avons tenu compte, bien entendu que des bouillies effectivement en équilibre avec le sulfite solide, c'est-à-dire suffisamment concentrées pour que Sm soit nettement supérieur à Sh.

II. Proposons-nous de déterminer d'après cela la fraction τ du soufre total qui se trouve à l'état d'hyposulfite en fonction de la quantité d'eau primitive. Nous écrirons à cet effet la réaction génératrice, dans le cas d'un mélange solide normal, ou même présentant un excès de soufre :



avec $0 < x < 1$.

On a d'une part :

$$\tau = \frac{x}{x + 5}$$

D'autre part, x s'exprime au moyen de n grâce à la relation (6), dans laquelle il suffit de remplacer :

$$[\text{Ca}^{++}] \text{ par } \frac{100(2 + x)}{18(n + 2x)}$$

$$\text{et } \mathcal{L} = [\text{S}_2\text{O}_4^{--}][\text{Ca}^{++}], \text{ par } \frac{1000x}{18(n + x)} \cdot \frac{1000(2 + x)}{18(n + 2x)}$$

En négligeant divers petits termes, on arrive à la forme canonique approchée :

$$x^2 + (2 + 0,001n)x - (0,0002n - 0,003)n = 0 \quad (8)$$

Pour $n \geq 15$, il y a toujours une racine positive, qui peut s'écrire, avec de nouvelles approximations tout à fait compatibles avec la précision des expériences :

$$x = \sqrt{0,0002n^2 - 0,002n + 1} - 0,0005n - 1 \quad (9)$$

III. Les limites de validité sont les suivantes :

a) La limite supérieure correspond à $x = 1$, d'où l'on déduit $n = 130$ au moyen de l'équation (8). La molarité en S_2Ca est alors de 0,84, ce qui représente, compte tenu de l'hyposulfite 150 g de soufre total par litre. *Au-dessous de cette teneur, il ne se forme pas de sulfite et la réaction (1) est exclusive.*

b) La limite inférieure correspond mathématiquement à $x = 0$, d'où l'on déduit $n = 15$. Au-dessous de cette valeur, les deux racines de l'équation (8) deviennent négatives. Chimiquement, cependant, le cas ne saurait se présenter, même en théorie : *Nous avons en effet constaté — et nous y reviendrons dans le second mémoire — qu'une bouillie, concentrée par évaporation dans le vide, cristallise au refroidissement en donnant non seulement de l'oxysulfure, comme on l'a généralement prétendu, mais, en outre, un polysulfure hydraté soluble, facile à isoler.* La phase liquide ramenée à 20°, contient alors 465 g de soufre total par litre. Or, cette teneur maximum des bouillies sulfocalciques équivaut à $n = 30$, limite inférieure réelle de la dilution possible.

IV. Afin de rendre l'application pratique de ces notions, aussi aisée que possible, nous avons établi le diagramme de la figure 6, *entièrement calculé* sur la base des formules (7) et (9). Il comporte comme paramètre le rapport pondéral x de l'eau à la chaux éteinte pure, pour tous les mélanges normaux, ou plus riches en soufre. Il délimite les trois domaines possibles après équilibre à l'ébullition et complet refroidissement. Il permet de prévoir, pour des réactions *complètes*, c'est-à-dire idéales, le soufre d'hyposulfite Sh , le soufre de monosulfure Sm , le soufre de polysulfure Sp , le soufre total St , le calcium total Ca , le tout en g par litre, le rapport τ du soufre d'hyposulfite au soufre total, la masse M de bouillie en g par g de chaux.

La vérification ne saurait qu'être approchée puisque nous avons vu que 10 0/0 environ du soufre restent en fait inattaqués. Ainsi qu'il ressort du tableau II, elle est cependant acceptable pour des bouillies surdosées en soufre. Elle le devient même pour des bouillies normales, à condition de tenir compte de cette correction empirique de 10 0/0, et de considérer un x effectif augmenté en conséquence. Remarquons cependant qu'une telle correction ne doit pas être faite si l'on veut calculer la masse M de bouillie par g de chaux, car elle s'établit automatiquement d'elle-même en raison de la définition de M qui comporte la quantité de chaux au dénominateur, tout comme le paramètre x . Malgré tout, les masses expérimentalement mesurées sont toujours de 10 à 20 0/0 trop faibles, ce qui n'a rien de surprenant, vu l'état d'humectation du sédiment, dont il n'est pas possible de séparer complètement la bouillie enrobée, même par un essorage prolongé, au cours duquel, au surplus, une oxydation prononcée se manifeste.

Nous noterons enfin que les équilibres étudiés se rapportent à la température d'ébullition, voisine de 102°. Ils sont en partie déplacés pendant le refroidissement, dans le sens de reformation de l'hyposulfite, la constante k de l'équation (4) étant fonction croissante de la température. C'est ce qui explique qu'une bouillie concentrée, obtenue par évaporation à basse température d'une bouillie diluée, est toujours plus riche en hyposulfite qu'une bouillie de même teneur en soufre, directement engendrée.

TABLEAU II.

Vérifications expérimentales.

x		Sh		Sm		Sp		St		M		Observations
Expér.	Corrigé	Expér.	Théor.	Expér.	Théor.	Expér.	Théor.	Expér.	Théor.	Expér.	Théor.	
		g/l	g/l	g/l	g/l	g/l	g/l	g/l	g/l			
7,8		16,6	20	33	34	132	136	187	187	8,6	10,2	Bouillie riche en S
3,2	3,5	7,3	8,1	72	70,4	288	280	350	355	4,7	5	Bouillies normales
7	7,7	20,5	20	30,5	34	120,1	136	173	190	8,1	10	
10,5	11,6	23,1	23,2	18,9	23,2	75,6	93	116	138	11,2	13,2	
15	16,5	12,2	16,8	14,1	16,8	58,4	65	86	98	14,9	17,6	
20	22	9,4	13,7	11,2	13,7	40,3	54,8	61,5	82,5	17,9	22,9	Bouillies normales

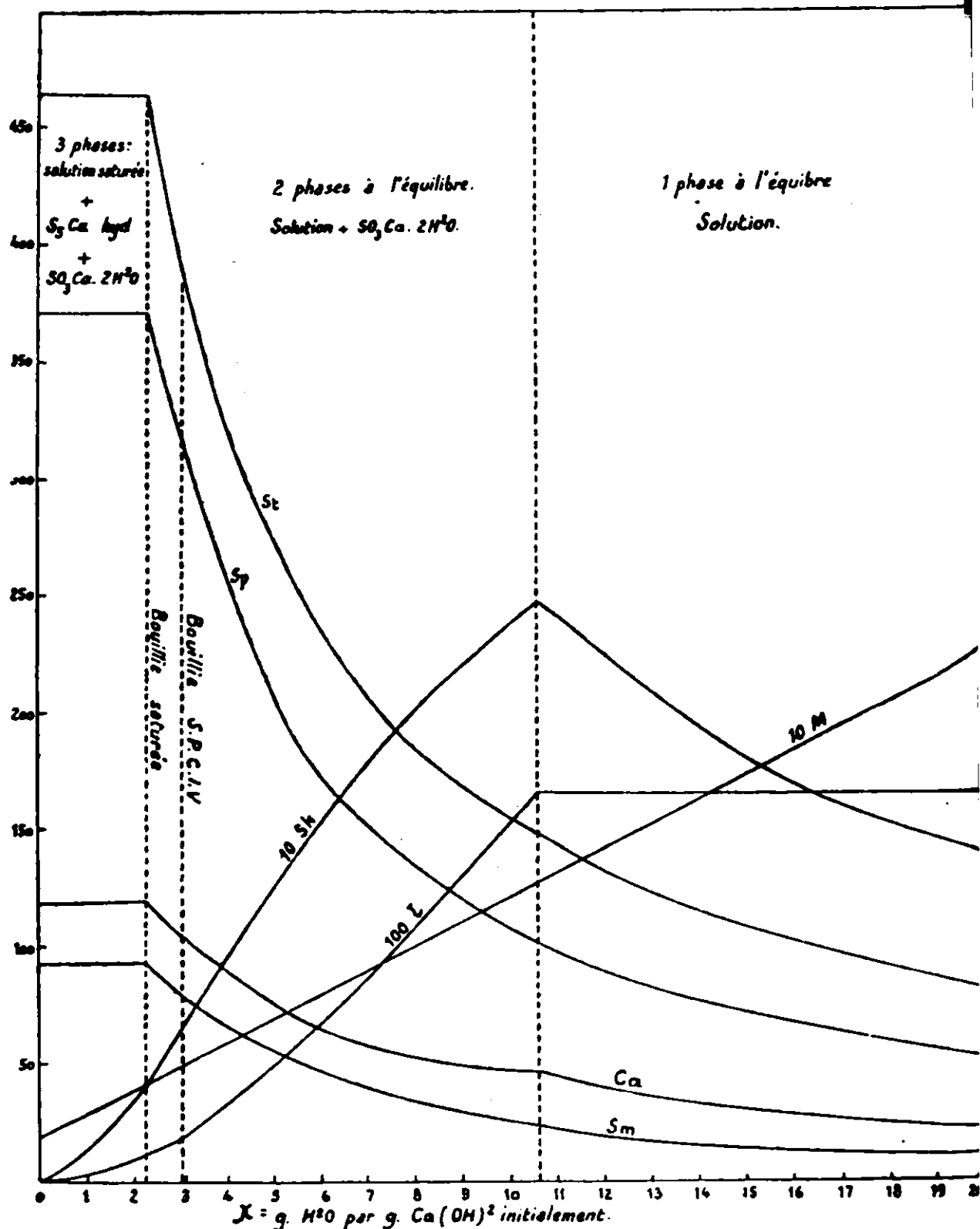


Fig. 6.

Conclusion. — Le principal intérêt de ce travail est de mettre en évidence la manière dont interfèrent les deux réactions essentielles d'oxydo-réduction, qui se développent lors de la formation des bouillies sulfocalciques. L'une, génératrice d'hyposulfite, n'est jamais complètement éliminable. Elle est cependant réductible à une proportion très faible en opérant directement sous une concentration suffisamment élevée. L'autre, génératrice de sulfite, est par contre, d'autant plus accusée, que la concentration initiale est plus grande. Elle peut être complètement éliminée à partir d'une dilution suffisante et bien déterminée.

Les formes réduites correspondantes du soufre consistent en pentasulfure, tétrasulfure et trisulfure basique, ce dernier insoluble. Seul le premier subsiste

pratiquement quand les proportions de soufre et de chaux sont de deux à un. Les autres s'y superposent d'autant plus que le mélange est plus alcalin. Ces variations s'expliquent par des équilibres hydrolytiques qui seront étudiés plus complètement dans un prochain mémoire.

(1) DIVERS et SCHIMIDZU, *J. Chem. Soc.*, 1884, 45, 270; SENDERENS, *Bull. Soc. Chim.* (3), 1894, 6, 800; HAYWOOD, *J. Am. Ch. Soc.*, 1905, 27, 244; THATCHER, *J. Am. Ch. Soc.*, 1908, 30, 63; TARTAR, *J. Am. Ch. Soc.*, 1913, 35, 1741; 1914, 36, 495; 1924, 46, 574. — (2) SANFOURCHE, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1943, 10, 472. — (3) PEARSON et ROBINSON, *J. Ch. Soc.*, 1931, p. 1983. — (4) THOMAS et PULE, *J. Ch. Soc.*, 1917, 111, 1072. — (5) BERO-STROM, *J. Am. ch. Soc.*, 1926, 48, 146. — (6) BLOCH et COLLABORATEURS, *Ber.*, 1908, 41, 1961, 1971, 1975, 1980. — (7) KUSTLER et HEERLEIN, *Z. An. Ch.*, 1909, 42, 71. — (8) HERSCHELL, *An. Ch.* (2), 1820, 14, 353. — (9) SCHONE, *Pog. Ann.*, 1862, 117, 73. — (10) GEUTHER, *Lieb. Ann.*, 1884, 324, 178. — (11) Solution suivant Raschig. Voir TREADWELL, trad. Boll., 1925, II, 666. — (12) Voir BALACHOWSKY et MESNIL. Les insectes nuisibles aux plantes cultivées. Paris, 1936, II, 1807.

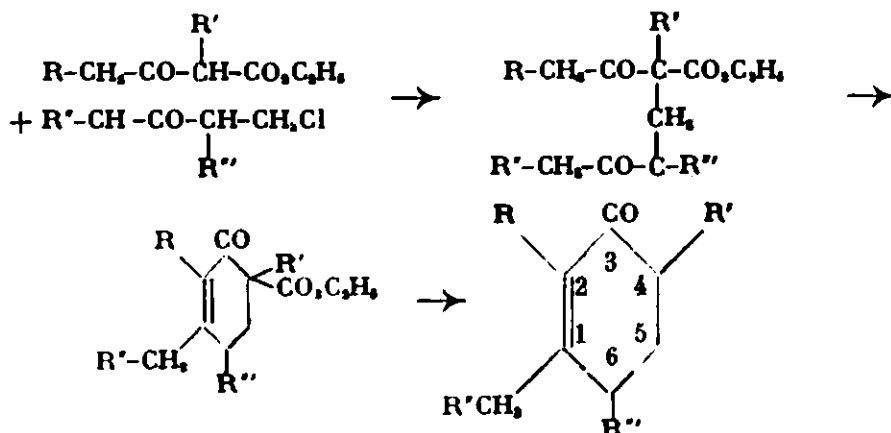
(Société de Produits Chimiques Industriels et Viticoles, Usine de Beaucaire.)

N° 87. — Action de l'acide bromhydrique, du brome et de l'hydrogène sur quelques cyclohexène-1-one-6; par Jean DÉCOMBE (27.12.44.)

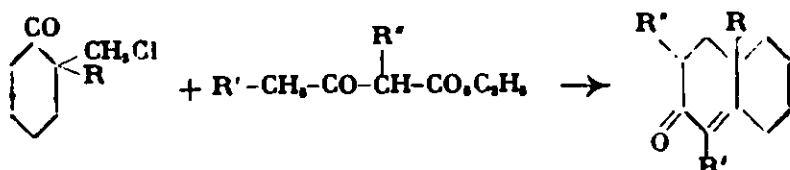
Ces cétones cycliques se transforment aisément en dérivés du noyau aromatique. Traitées par BrH , elles conduisent, par une réaction de déshydratation assez inattendue, à des carbures de la série benzénique. Sous l'action du brome, elles se transforment spontanément en phénols. Les rendements restent faibles et sont très variables d'un terme à l'autre, par suite de la résinification d'une partie de la matière première.

Traitées par l'hydrogène en présence de platine, ces cétones s'hydrogènent, pour la plupart, en deux temps bien distincts, en donnant d'abord naissance à une cyclohexanone et ensuite à un cyclohexanol. Mais cette réaction est sensible à l'empêchement stérique et lorsque la double liaison se trouve encombrée par des substituants, l'hydrogénation sélective devient difficile.

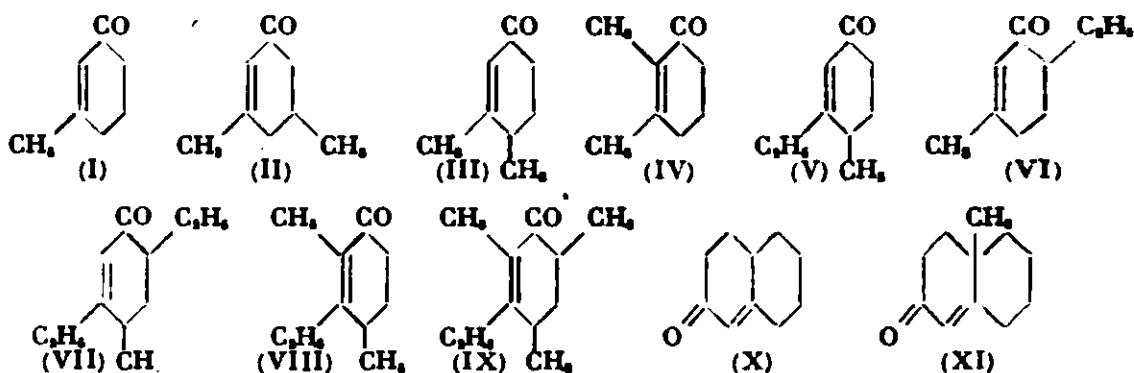
Nous avons déjà décrit dans des publications antérieures (1) une méthode générale de préparation des cyclohexène-1-one-3 dont nous allons rappeler le principe. Elle constitue une généralisation d'un travail de Blaise et Maire, rendue possible par la mise au point préalable d'une méthode simple de synthèse des cétones β -chloréthylées α -substituées (2). Elle consiste à condenser ces dernières avec les esters β -cétoniques, puis à saponifier la γ -dicétone-ester obtenue. La réaction la plus générale se représente schématiquement comme suit :



Elle s'étend au cas des cétones cycliques α -chlorométhylées et conduit à des cyclohexénones bicycliques :



Remarquons que cette méthode ne permet pas d'obtenir les cyclénones substituées en 5. Mais celles-ci peuvent se préparer très facilement par la réaction de Knoevenagel (3), en traitant les esters alcoylidène-bis-acétylacétique par l'acide sulfurique. De sorte qu'en définitive nous avons pu disposer des cétones suivantes :



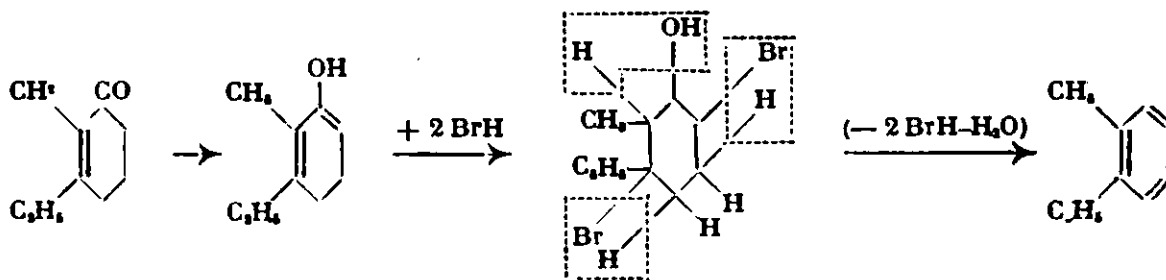
Les deux dernières cyclénones présentent un intérêt évident du fait de leur relation avec le groupe des stérols; elles forment en effet le début du squelette carboné de la cholesténone.

Nous nous sommes proposés par la suite d'étudier les propriétés de ces composés en fonction du nombre et de la position des substituants. Le présent exposé fait connaître une partie des résultats déjà obtenus. Ils sont relatifs à l'action de l'acide bromhydrique, du brome et de l'hydrogène en présence du noir de platine, sur un certain nombre des cyclohexénones précédentes.

1. — Action de l'acide bromhydrique.

En étudiant l'action de l'acide bromhydrique sur la méthyl-1 éthyl-2 cyclohexène-1 one-3, préparée par cyclisation de la nonanedione-3.7, Blaise et M^{lle} Montagne (4) obtinrent d'une façon tout à fait inattendue de l'ortho-éthyl-toluène. Autrement dit, ils avaient réalisé une déshydratation pure et simple de la cyclohexénone. C'est cette observation qui n'avait pas de précédents dans la littérature chimique qui nous a conduit à étudier l'action de l'acide bromhydrique sur quelques cyclohexénones.

Il nous a paru naturel d'admettre que le mécanisme d'une telle déshydratation correspond à une addition de 2 molécules d'acide bromhydrique sur le système de doubles liaisons conjuguées correspondant à la forme énolique de la cyclénone; cette addition s'effectuant de telle manière que les atomes de brome se placent en position 1.4. Le dérivé dibromé ainsi formé serait instable et dans une deuxième phase de réaction, il perdrait spontanément deux molécules d'acide bromhydrique et une molécule d'eau, en se transformant en carbure :



Pour justifier complètement cette façon de voir, il aurait fallu en toute rigueur pouvoir étudier :

a) Le cas d'une cétone disubstituée en 4 pour laquelle l'énolisation est impossible.

b) Le cas d'une cétone disubstituée en 5 ou en 6 pour laquelle l'élimination de deux molécules d'acide bromhydrique ne peut avoir lieu.

Mais, à l'exception de la cétone bicyclique XI (disubstituée en 6), la méthode de synthèse précédente ne permet pas d'obtenir ces diverses cétones.

Le mode opératoire que nous avons employé est celui qui a été indiqué par Blaise et M^{lle} Montagne comme le meilleur. Il consiste à saturer la cyclohexénone à étudier, par un courant d'acide bromhydrique gazeux et sec, puis à porter le mélange au bain-marie bouillant dans un tube scellé pendant quatre heures. La réaction est accompagnée d'une résinification plus ou moins profonde, provenant de la condensation de la cyclénone sur elle-même en milieu acide suivant un processus bien connu, condensation compliquée du fait de l'existence d'une double liaison dans la molécule.

Les résultats obtenus permettent de classer, au point de vue de cette réaction, les cyclohexénones en deux groupes : celles qui sont 1.2-disubstituées et les autres.

1° Les cyclohexène-1 ones-3 qui, comme celle étudiée par Blaise et M^{lle} Montagne, sont substituées en 1 et 2 sont celles qui se prêtent le mieux à la transformation. Après le traitement indiqué ci-dessus, le milieu réactionnel est séparé en deux couches. On reprend le tout par l'éther; puis la solution étherée après dessiccation sur du sulfate de sodium calciné est évaporée au bain-marie, et le résidu rectifié. Les rendements en carbure oscillent entre 50 et 60 0/0.

a) La cyclénone IV conduit à l'orthoxylène, caractérisé par transformation en acide phthalique au moyen d'une oxydation permanganique, puis en anhydride phthalique par traitement de ce dernier avec l'anhydride acétique.

b) La cyclénone VIII donne le diméthyl-2.6 éthyl-1 benzène. Ce carbure n'avait pas encore été décrit dans la littérature; il bout à 188°-189° sous la pression atmosphérique. Nous avons cherché à l'identifier plus sûrement en l'oxydant, par le permanganate de potassium, en acide hemimellique. Mais les rendements de l'opération sont très mauvais et nous n'avons obtenu que des traces d'un produit acide fondant mal entre 187° et 192°. D'après Graebe (5), l'acide hemimellique fond à 190° en se transformant en anhydride fondant à 196°. Il semble donc que ce soit bien lui que nous ayons obtenu et que la structure du carbure dérive de celle de la cyclohexénone selon le mécanisme proposé précédemment.

c) La cyclénone IX conduit au triméthyl-1.3.5-éthyl-2-benzène bouillant à 208°-210° à la pression atmosphérique. Ce carbure a déjà été décrit à plusieurs reprises et les points d'ébullition que lui attribue les différents auteurs (6) varient quelque peu (207° à 214°).

2° Les cyclohexènes-1 one-3 qui ne portent qu'un substituant sur la double liaison dans la position 1 ne donnent que de très petites quantités de carbure. Après le traitement indiqué, le milieu réactionnel se présente sous l'aspect d'une masse homogène fortement visqueuse et de couleur ambrée plus ou moins foncée. La réaction dominante paraît être la condensation de la cétone sur elle-même suivant un mécanisme compliqué conduisant à une masse importante de résine. Le tout est repris par l'éther et traité comme précédemment. Avec certains termes il n'a même pas été possible de mettre en évidence la moindre trace de carbure. Tel a été le cas des cyclénones I, II, X et XI. Cependant :

a) La cyclénone VI a donné le para-éthyl-toluène bouillant à 159°-161° avec un rendement de 18 0/0. La caractérisation de ce carbure a été faite par l'oxydation permanganique qui le transforme en acide téréphthalique.

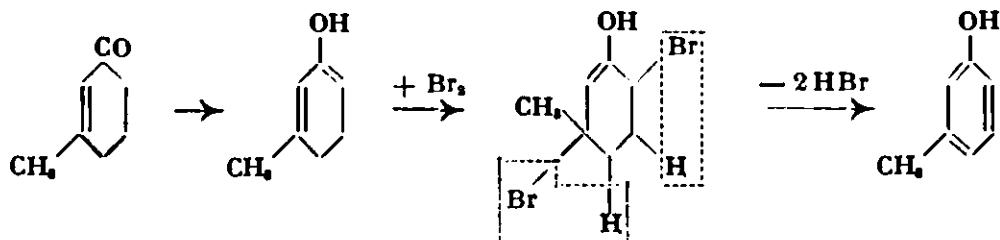
b) Le cyclénone III ne donne que 5,5 0/0 d'orthoxylène bouillant mal de 134° à 137° et caractérisé par sa transformation en anhydride phthalique.

II. — Action du brome.

En étudiant l'action du brome sur les cyclohexène-1 one-3 qu'il avait préparées comme nous l'avons dit précédemment, Knoevenagel constata qu'à côté d'une quantité plus ou moins grande de résines, le seul produit défini de la réaction est un phénol. A partir des cyclohexénones I et II il obtint respectivement du méta-crésol et de l'orthoxylénol symétrique. Cette réaction surprend moins que celle de Blaise et M^{lle} Montagne parce que d'autres chapitres de la chimie organique, en particulier celui des terpènes, nous fournissent des exemples assez nombreux de transformations de noyaux cyclaniques en noyaux aromatiques par des voies analogues. Ceux-ci correspondent à une déshydrogénation du cycle, c'est-à-dire en définitive à une oxydation, se faisant le plus souvent par l'intermédiaire d'un dérivé dibromé instable.

Dans le cas des cyclohexène-1 one-3 c'est un fait que nous avons vérifié comme constant, que le dérivé dibromé n'est pas isolable. Aussitôt formé, il répand d'abondantes fumées d'acide bromhydrique.

L'analogie de cette réaction avec la précédente est évidente et conduit à admettre un mécanisme de réaction semblable; à savoir : addition du brome en 1 et 4 sur le système de double liaison conjuguée correspondant à la forme énolique de la cétone, suivie d'une élimination spontanée de deux molécules d'acide bromhydrique suivant le schéma :



Comme dans l'étude précédente il aurait fallu, en toute rigueur pouvoir étudier

des cyclohexénones disubstituées en 4 (non énoisables) et disubstituées en 5 ou 6 (non susceptibles de perdre deux molécules d'acide bromhydrique). Mais nous avons déjà remarqué qu'à l'exception de la cétone bicyclique XI (disubstituée en 6) la méthode de synthèse instituée ne permet pas d'obtenir ces cétones.

Le mode opératoire que nous avons adopté est celui de Knoevenagel (*loc. cit.*). La cyclénone est dissoute dans deux fois son poids d'acide acétique, puis cette solution est additionnée progressivement d'une molécule de brome diluée dans son poids d'acide acétique. On observe d'abord une décoloration de la solution de brome, puis le mélange s'échauffe, se colore en rouge et dégage d'abondantes fumées d'hydracide. On achève le départ de celui-ci en chauffant dix minutes au bain-marie puis quelques minutes à feu nu. Après refroidissement, on alcalinise par une lessive de soude en léger excès, et l'on extrait à l'éther les résines formées. On libère ensuite le phénol en acidifiant la solution alcaline.

Comme au cours de l'étude précédente, et pour les mêmes raisons (formation d'acide bromhydrique) la quantité de résines formées est assez forte et variable d'un terme à l'autre, sans qu'il soit possible cette fois, d'envisager une classification des cyclohexénones à ce point de vue.

En laissant de côté les termes déjà étudiés par Knoevenagel, nos résultats sont les suivants :

1° La cyclénone III se transforme avec un rendement de 25 0/0 en diméthyl-3.4 phénol bouillant à 132°-135° sous 33 mm et fondant à 60°. Ce phénol a déjà été décrit (7) comme bouillant à 225° sous 757 mm et fondant à 62°. Nous en avons préparé la phényluréthane; elle fond à 119°.

Dosage d'azote; Trouvé N 5,96 Calculé N 5,85

2° La cyclénone IV conduit au diméthyl-2.3-phénol, parfaitement connu par ailleurs, avec un rendement de 18 0/0.

3° La cyclénone V de même constitution que l'avant-dernière, a donné l'éthyl-3 méthyl-4-phénol bouillant à 126°-129° sous 16 mm avec un rendement de 7 0/0 seulement. Nous en avons préparé la phényluréthane; elle fond à 108°.

Dosage d'azote; Trouvé N 5,50 Calculé N 5,40.

4° La cyclénone VIII fournit avec un rendement de 33 0/0 le diméthyl-2.4-éthyl-3-phénol qui n'était pas décrit dans la littérature. Il bout à 128°-131° sous 20 mm.

Analyse: Trouvé H 10,01 C 79,48 Calculé H 9,83 C 80,00.

La phényluréthane fond à 139°.

Dosage d'azote; Trouvé N 5,25 Calculé N 5,22.

5° Les cétones bicycliques X et XI n'ont conduit qu'à des résines, de telle sorte que nous n'avons pas pu différencier, contrairement à notre attente, la première, monosubstituée en 6, de la seconde, disubstituée en 6, comme le laissait prévoir le mécanisme de réaction proposé.

Ajoutons, d'autre part, en ce qui concerne la cyclénone XI, que l'on pouvait envisager encore un mode d'action, comportant l'élimination du groupement méthyle angulaire, sous forme de bromure de méthyle. Cette réaction aurait été à rapprocher des éliminations de méthyles angulaires qui se produisent lorsqu'on traite des carbures polycyclaniques du groupe des stérols par le soufre ou le sélénium. Cette élimination, si elle avait eu lieu, aurait permis d'envisager la transformation du premier cycle de la cholesténone ordinaire en noyau phénolique et par voie de conséquence de trouver une solution au problème, actuellement à l'ordre du jour, de la transformation de l'androstérone en folliculine.

III. — Hydrogénation catalytique.

A l'époque où Knoevenagel publia ses recherches sur les cyclohexénones, l'hydrogénation catalytique n'était pas encore entrée dans la technique des laboratoires. Il se contenta d'étudier l'action de l'hydrogène naissant, obtenu au moyen du sodium et de l'alcool sur ses cyclénones. Or, c'est un fait bien connu que les doubles liaisons qui sont en position α,β par rapport à une fonction cétone, se saturent en même temps que celles-ci par cette méthode. Il obtint donc des cyclohexanols substitués.

En soumettant à l'action de l'hydrogène moléculaire en présence de noir de platine, un certain nombre de cyclohexène-1 one-3 nous nous sommes proposées d'étudier la marche de la réaction en fonction du nombre et de la position des substituants. On sait en effet que d'une façon générale la saturation catalytique par l'hydrogène d'une double liaison éthylénique est plus facile que celle d'une

fonction cétone. Mais on sait également, surtout depuis les travaux de Vavon (8) que cette addition d'hydrogène est aussi sous la dépendance des substitutions au voisinage des fonctions considérées, c'est-à-dire de ce que l'on a coutume d'appeler l'empêchement stérique.

Il y avait donc lieu de penser que l'hydrogénation de ces composés en cétone saturée d'abord, en alcool secondaire ensuite, se ferait d'une façon d'autant plus sélective que la double liaison serait plus dégagée et que la fonction cétone serait elle-même plus encombrée.

C'est bien ce qu'a confirmé l'expérience. Dans la plupart des cas l'hydrogénation se fait en deux temps très nets. Le premier est rapide et correspond à une transformation quantitative de la cyclohexénone en cyclohexanone. Le second est beaucoup plus lent et correspond à la transformation de la cétone saturée en alcool. Mais lorsque la cyclénone est disubstituée en 1.2, ce qui correspond à un encombrement stérique autour de la double liaison, l'hydrogénation est beaucoup plus lente et sensiblement constante du début à la fin; les deux stades de l'hydrogénation chevauchent l'un sur l'autre et l'isolement de la cétone intermédiaire à l'état de pureté est une opération difficile, quelquefois impossible.

En ce qui concerne les structures spatiales des corps obtenus, il faut remarquer que leur détermination présente de sérieuses difficultés. Elle est liée au problème de l'isomérisie *cis-trans* dans les cycles qui devient très délicat dès qu'augmentent le nombre des substituants. En fait, les produits que nous avons obtenus semblent être, dans la plupart des cas, des mélanges d'isomères, dont nous n'avons pas abordé la séparation, faute de matière première suffisante en cette fin de travail.

Les cyclohexénones expérimentées nous ont donné les résultats suivants:

1° *La cyclénone I* donne sans difficulté la méthyl-3 cyclohexanone et le méthyl-3 cyclohexanol parfaitement connus par ailleurs. Ce dernier alcool semble avoir été obtenu sous la forme d'un mélange isomérique, comme d'ailleurs celui qui a été préparé par Sabatier et Mailhe (9) en hydrogénant le métacrésol en présence de Nickel. Il donne un acétate bouillant à 185°-186° comme celui des auteurs précédents. Knoevenagel (*loc. cit.*) en hydrogénant par le sodium et l'alcool la même cyclénone obtint un alcool auquel il attribua la constitution *trans* et dont l'acétate bout à 188°-189°.

En traitant par l'isocyanate de phényle, l'alcool que nous avons obtenu, il se forme à côté d'une fraction huileuse incristallisable une phényluréthane solide fondant à 96°.

Dosage d'azote; Trouvé N 6,14 Calculé N 6,00.

2° *La cyclénone II* partiellement hydrogénée donne la diméthyl-3.5-cyclohexanone bouillant à 70°-72° sous 17 mm dont la semi-carbazone fond avec décomposition à 195°-196° en tube capillaire et présente un point de décomposition instantané à 215°-216° par projection sur le bloc Maquenne.

Dosage d'azote; Trouvé N 23,33 Calculé 22,95.

L'hydrogénation complète conduit au diméthyl-3.5-cyclohexanol bouillant à 87° sous 20 mm. Cet alcool, malgré l'excellence de son point d'ébullition, doit être un mélange d'isomère, car traité par l'isocyanate de phényle il donne une phényluréthane dont la fusion s'étend de 98° à 107°.

Dosage d'azote; Trouvé N 5,68 Calculé N 5,66.

Knoevenagel en opérant à partir de la même cyclénone a décrit deux alcools isomères dont les phényluréthanes fondent respectivement à 107° et 110°. Ajoutons encore que deux formes cristallisées de cet alcool ont été obtenues par Menshutkin (10) et par Auwers (11).

3° *La cyclénone III* donne d'abord la diméthyl-3.4-cyclohexanone bouillant à 72°-74° sous 15 mm et à 186°-189° à la pression atmosphérique, dont la semi-carbazone fond avec décomposition à 189°-190°.

Dosage d'azote; Trouvé N 23,09 Calculé N 22,95.

Le deuxième stade de l'hydrogénation fournit le diméthyl-3.4-cyclohexanol bouillant à 80°-87° sous 14 mm et à 188°-190° à la pression atmosphérique. Nous en avons préparé sans difficultés le phényluréthane qui fond à 116°,5.

Dosage d'azote; Trouvé N 5,71 Calculé N 5,66.

Cette cétone et cet alcool ont déjà été obtenus par Sabatier et Mailhe (12) dans l'hydrogénation catalytique du diméthyl-3.4-phénol en présence de nickel. Cette dernière réaction est complexe, elle est accompagnée d'une déshydrogénation partielle et fournit principalement de l'orthoxylol à côté de la cétone et de l'alcool en question. Les auteurs précédents indiquent 175°, tandis que von Auwers (13) indique 189° pour le point de fusion de la semi-carbazone de la cyclanone.

4° *La cyclénone VI* donne successivement l'éthyl-2-méthyl-5-cyclohexanone bouillant à 80°-83° sous 16 mm et l'éthyl-2-méthyl-5-cyclohexanol bouillant à 85°-86° sous 10 mm. Des formes actives de ces composés ont été décrites par Haller (14).

5° *La cyclénone VII* après absorption d'un volume d'hydrogène est transformée en diéthyl-2,5-méthyl-4-cyclohexanone bouillant à 110°-112° sous 18 mm; mais le produit obtenu doit être un mélange d'isomère, car traité par la semi-carbazide il donne d'abord une huile visqueuse, de laquelle il se sépare lentement une petite quantité de dérivé solide fondant avec décomposition à 178°-179° en tube capillaire et à 198°-199° par projection sur le bloc Maquenne.

Dosage d'azote; Trouvé N 19,3 Calculé N 18,8.

Le deuxième stade de l'opération donne le diéthyl-2,5-méthyl-4-cyclohexanone bouillant à 115°-117° sous 17 mm. Nous n'avons pas réussi à le transformer en phényluréthane cristallisée, mais traité par l'isocyanate de naphthyle, on obtient avec de mauvais rendements la naphtyluréthane cristallisée fondant à 159°.

Dosage d'azote; Trouvé N 4,25 Calculé N 4,14.

6° *La cyclénone VIII* s'hydrogène lentement et avec une vitesse pratiquement constante du début à la fin. Si l'on arrête l'opération après l'absorption d'un volume d'hydrogène, on obtient un produit qui bout mal de 102° à 112° sous 15 mm, même après trois rectifications. En isolant la fraction 103°-106°, on peut en préparer avec un très mauvais rendement une semi-carbazone, fondant avec décomposition à 189°-190° en tube capillaire et à 208°-210° par projection sur le bloc Maquenne, qui est celle de la diméthyl-2,4-éthyl-3-cyclohexanone.

Dosage d'azote; Trouvé N 19,29 Calculé N 19,57.

Si l'on poursuit l'opération jusqu'au bout, la fin est extrêmement paresseuse et le produit de la réaction bout mal de 103° à 109° sous 15 mm. De la fraction 106°-109° on obtient facilement une phényluréthane fondant à 117° qui est bien celle du diméthyl-1,4-éthyl-3-cyclohexanol.

Dosage d'azote; Trouvé N 5,20 Calculé N 5,11.

7° *La cyclénone X* s'hydrogène sélectivement sans difficultés. L'opération conduit successivement à la β -décalone (déjà obtenue par Leroux (15) en oxydant le décahydro- β -naphтол) et au β -décálol fondant à 75°-80°. En hydrogénant le β -naphтол en présence de nickel, Leroux (*loc. cit.*) obtint un β -décálol fondant à 75°, tandis qu'Ípatjew (16) obtint un mélange qui fut identifié plus tard (17), comme un mélange de 2 décalols fondant respectivement à 75° et 103°. La formule du β -décálol laisse prévoir l'existence de 4 stéréoisomères respectivement dédoublables en corps droits et gauches. L'étude de cette isomérisation a été faite par Huckel (18).

Conclusions.

Les résultats de ces premières recherches sur les cyclohexène-1-one-3 se résument ainsi:

1° L'acide bromhydrique en réagissant sur elles, donne naissance: à des produits résineux d'une part, et à un carbure benzénique d'autre part. Cette réaction observée pour la première fois, sur un terme particulier, par Blaise et M^{lle} Montagne, présente donc un caractère de généralité. La formation du carbure, correspond à une déshydratation pure et simple de la cyclénone. Le rendement est variable avec les différents termes, sans qu'il soit possible d'établir une règle en fonction du nombre et de la position des substituants. Toutefois les cyclohexénones disubstituées en 1,2, c'est-à-dire de part et d'autre de la double liaison, sont celles qui se prêtent le mieux à cette transformation pour laquelle nous avons proposé un mécanisme de réaction.

Cette curieuse réaction peut servir, le cas échéant, à l'identification d'un certain nombre de carbures, de constitution mal définie, qu'on isole dans la distillation de certains goudrons.

2° La transformation des cyclohexène-1-one-3 en phénols sous l'action du brome, observée par Knoevenagel, présente également un caractère de généralité. L'analogie de cette réaction avec la précédente conduit à proposer un mécanisme semblable. Il n'est pas possible de mettre en évidence une règle relative au rendement en phénol, en fonction de la structure de la cyclénone. Dans quelques cas la formation de résines est telle, qu'elle masque complètement la transformation en question. Toutefois, les exemples cités montrent que cette réaction peut servir le cas échéant à identifier des phénols de constitution incertaine et même, si l'on n'a pas égard au rendement, à décrire des phénols encore inconnus.

3° L'hydrogénation catalytique des cyclohexènes 1-one-3 se fait le plus souvent d'une manière parfaitement sélective en donnant d'abord une cyclohexanone, ensuite un cyclohexanol. Certains de ces composés seraient difficilement accessibles par d'autres voies.

Seules les cyclohexénones disubstituées en 1,2, c'est-à-dire présentant un encombrement stérique à l'endroit de la double liaison, se prêtent mal à l'hydrogénation sélective; les deux stades de la saturation empiètent l'un sur l'autre de telle sorte que la cétone intermédiaire ne peut pas être isolée à l'état pur dans de bonnes conditions.

(1) J. DÉCOMBE, *Comptes rendus Ac. Sc.*, 1937, 205, 680; 1941, 218, 219. — (2) J. DÉCOMBE, *Comptes rendus Ac. Sc.*, 1936, 202, 1685. — (3) KNOEVENAGEL, *Liebigs Ann.*, 1894, 281, 94. — (4) BLAISE et Mlle MONTAGNE, *Comptes rendus Ac. Sc.*, 1925, 181, 122. — (5) GRAEBE et BOSSEL, *Liebigs Ann.*, 1895, 290, 211. — (6) Voir dans *Beilsteins Handb. d. org. ch.*, t. 1, p. 442 et suppl. p. 210, les références à ce sujet. — (7) JACOBSEN, *Ber.*, 1878, 11, 28. — (8) G. VAYON, *Traité de chimie organique de Grignard*, t. 2, p. 581. — (9) SABATIER et MAILHE, *Comptes rendus, Ac. Sc.*, 1905, 140, 351; *Ann. chimie* (8), t. 10, p. 553. — (10) MENSCHUTKIN, *Journ. Chem. Soc. Lond.*, t. 89, p. 1534. — (11) V. ANWERS, HINTERSEBER et TBEPPMANN, *Liebigs Ann.*, 1915, 410, 260, 278. — (12) SABATIER et MAILHE, *Comptes rendus Ac. Sc.*, 1906, 142, 553. — (13) V. AUWERS, *Liebigs Ann.*, 1916, 420, 100. — (14) HALLER, *Comptes rendus Ac. Sc.*, 1905, 140, 129. — (15) LEROUX, *Comptes rendus Ac. Sc.*, 1905, 140, 590; *Ann. chimie* (8), t. 21, p. 484. — (16) IPATIEW, *Ber.*, 1907, 40, 1288. — (17) MASCARELLI et RECUSANI, *R. A. L.* (5), t. 2, p. 227; *Gazz.*, (2), t. 42, 40. — (18) HÜCKEL, *Liebigs Ann.*, 1918, 441, 1, 8, 11; 1919, 461, 109.

N° 88. — Recherches spectrographiques sur la constitution des cyanures ; par F. GALLAIS (27.12.44.)

Pour interpréter l'existence de deux modes distincts d'alcoylation des cyanures métalliques on invoque souvent une tautomérisation du groupement CN dans leurs molécules. Les faits expérimentaux sont cependant plutôt en faveur d'une différence de structure entre les cyanures dont l'alcoylation conduit à des nitriles et ceux dont l'alcoylation conduit à des carbylamine.

La détermination du spectre d'absorption dans l'ultra-violet de ces deux groupes de cyanures examinés à l'état solide vient appuyer cette conception; alors que les cyanures de K et Hg sont pratiquement transparents, les cyanures de Ag et de Cu-I présentent une forte absorption sélective. Cette différence ne tient pas à ce que les uns sont des cyanures et les autres des isocyanures car nitriles et carbylamine sont également transparents; mais les spectres des cyanures de Ag et Cu sont étroitement apparentés à ceux des argenticyanures et des cuprocyanures. Ce serait donc en tant que complexes internes (argenticyanure d'argent, cuprocyanure cuivreux) que les cyanures qui donnent des carbylamine se distingueraient des cyanures simples qui donnent des nitriles.

La découverte des carbylamine par Gautier en 1866 (1) posait un problème de structure pour les cyanures. Elle obligeait, en effet, à reconnaître que la réaction d'alcoylation des cyanures métalliques conduit à un terme variable suivant le sel choisi puisque le cyanure d'argent fournit ainsi des carbylamine ou isonitriles, alors que les cyanures alcalins fournissent des nitriles. La première hypothèse qui vienne à l'esprit pour expliquer ce phénomène est d'imaginer que les cyanures inorganiques peuvent présenter les deux formes isomères que présentent les cyanures organiques, soit que tous les cyanures inorganiques puissent exister et réagir sous les deux formes (tautomérisation), soit que les uns existent sous la forme normale et les autres sous la forme isocyanure.

Après avoir fait l'étude approfondie de cette réaction sous sa forme générale, Guillemard (2) crut cependant pouvoir en donner une interprétation différente. Il observa que les carbylamine se transforment aisément en nitriles sous l'influence de la chaleur et qu'il est possible d'obtenir à partir de la plupart des cyanures un mélange de carbylamine et de nitrile où la proportion de nitrile croît avec la température. Il en conclut que tous les cyanures doivent donner à basse température une carbylamine et qu'ils réagiraient effectivement tous de cette façon si le métal pouvait toujours être remplacé par un radical alcoolique à température suffisamment basse. En d'autres termes ce seraient tous des isocyanures.

En réalité, ce n'est là qu'une supposition en dépit des mécanismes de réaction ingénieux qui sont invoqués en sa faveur, et les expériences de Guillemard font clairement ressortir au contraire la différence essentielle qui existe entre les cyanures alcalins et le cyanure de mercure d'une part, et les autres cyanures de l'autre, en particulier les cyanures d'argent et de cuivre-I. Si tous les cyanures étaient des isocyanures, il serait peu explicable que les cyanures de potassium et de mercure fournissent un nitrile totalement exempt de carbylamine à 80° et 120° respectivement, alors que le cyanure d'argent fournit une carbylamine absolument pure jusqu'à 120° et que le cyanure cuivreux fournit à 150° un mélange où la carbylamine figure encore pour 75 0/0.

Ces résultats laissent bien au contraire l'impression qu'il doit y avoir entre ces deux groupes de cyanures une différence de structure préétablie.

* * *

Je me suis proposé de mettre cette différence en évidence en déterminant le spectre d'absorption dans l'ultra-violet de ces quatre cyanures. Les sels de cuivre et d'argent étant pratiquement insolubles dans l'eau et dans les solvants organiques chimiquement inertes, j'ai eu recours dans tous les cas à la détermination des spectres d'absorption par réflexion sur des poudres fines (3). La méthode utilisée est celle qui a été décrite par M^{me} Guilmart et M. Freymann (4) (*).

Les sels de potassium et de mercure ont été purifiés par cristallisation, les sels d'argent et de cuivre ont été préparés respectivement en faisant agir une solution de cyanure de potassium sur des solutions de nitrate d'argent à froid et de sulfate de cuivre. — II à 100°.

Analyses :

CNK: CN	Calculé 39,94	Trouvé 39,83
(CN) ₂ Hg: Hg	Calculé 79,40	Trouvé 78,67
CNAg: Ag	Calculé 80,58	Trouvé 80,57
CNCu: Cu	Calculé 70,96	Trouvé 70,23

Les spectres obtenus sont groupés dans la figure I qui représente pour chaque substance les variations du rapport $\frac{I_o}{I_e}$ de l'intensité incidente à l'intensité réfléchie.

On voit que les spectres du cyanure d'argent et du cyanure cuivreux qui présentent une certaine analogie s'écartent tout à fait de ceux du cyanure de potassium et du cyanure de mercure qui sont presque confondus.

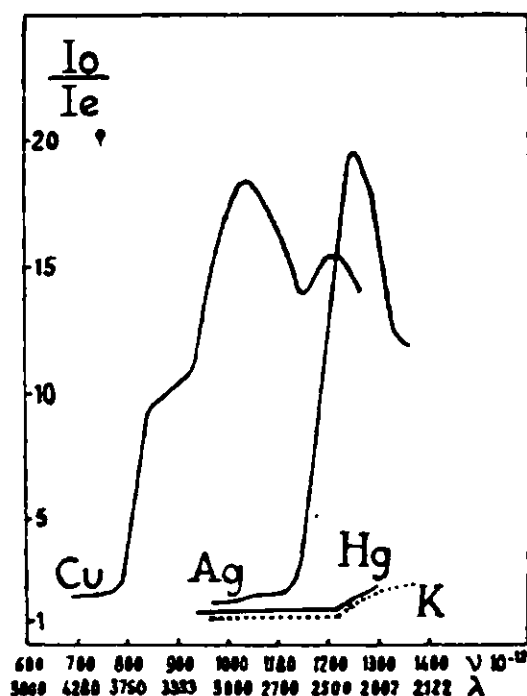


Fig. 1

Mais l'interprétation de tels spectres doit être très prudente; les résonateurs sont si rapprochés à l'état solide que leur influence mutuelle ne peut pas être négligée. On sait que le remplacement d'un cation par un autre apporte certaines modifications au spectre de vibration (spectre Raman ou infra-rouge) caractéristique d'un anion. Il en va de même pour les spectres d'absorption.

C'est ainsi, par exemple, que le remplacement du potassium par un métal lourd comme l'argent suffit à déplacer la bande d'absorption de l'ion nitrique d'environ 200 U. A° vers le visible; en même temps, l'absorption maximum est presque doublée (5). J'ai montré que sous la même influence le spectre de l'anion platichlorhydrique (PtCl₄)⁻ se trouve assez fortement modifié (3).

Les spectres des platichlorures de potassium et d'argent présentent néanmoins l'un et l'autre une bande d'absorption et un palier qui sont bien caractéristiques

(*) Je tiens d'ailleurs à remercier M^{me} Guilmart et M^{me} Grumez, pour l'aide qu'elles m'ont apportée à l'occasion de ce travail, au laboratoire de M^{me} Ramart-Lucas.

de l'anion complexe puisque ces accidents se retrouvent sur le spectre du sel de sodium dissous dans l'eau (qui a tout à fait la même allure que le spectre du sel d'argent solide). Le tableau ci-dessous montre comment bande et palier se trouvent déplacés de 50 U.A° et 200 U.A° environ lorsque l'argent se substitue au potassium et permet la comparaison avec le sel de Na dissous.

Sel	Position des Paliers (P) et des Bandes (B) (Å U. A°)	
PtCl ₂ .Na ₂ dissous	3690 (P)	2610 (B)
PtCl ₂ .K ₂ solide	3750 (B)	2400 (P)
PtCl ₂ .Ag ₂ solide	3530 (P)	2350 (B)

Mais les différences observées ici entre le cyanure de potassium ou le cyanure de mercure et le cyanure d'argent ou le cyanure cuivreux sont d'un tout autre ordre. Alors que les premiers présentent une absorption uniforme insignifiante jusqu'à 2450 U. A°, les seconds ont l'un et l'autre un spectre en bandes bien définies et l'absorption atteint 95 0/0.

On se trouve en présence de deux types de spectres tout à fait distincts et il semble qu'on puisse voir là la traduction d'une différence de structure entre les deux groupes de sels.

* * *

Il reste à déterminer en quoi consiste cette différence. S'agit-il d'une isomérisation du groupement cyanogène dans les molécules des cyanures de K et Hg et des isocyanures de Ag et Cu? En ce cas on devrait pouvoir déceler une différence d'absorption analogue entre les nitriles et les isonitriles. L'expérience montre qu'il n'en est pas ainsi.

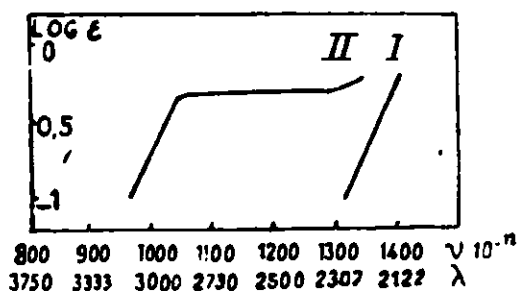


Fig. 2

$\text{N} \equiv \text{C}-\text{C}_2\text{H}_5$ (I); $\text{C} = \text{N}-\text{C}_2\text{H}_5$ (II)

La figure 2 reproduit les spectres du cyanure d'éthyle (propionitrile) et de l'isocyanure d'éthyle (éthylcarbylamine). Ces spectres ont été déterminés sur des solutions alcooliques moléculaires de ces substances. L'éthylcarbylamine a été préparée par la méthode de Gautier, distillée (entre 77° et 78°,5, sous la pression atmosphérique) et utilisée dans le cours d'une même journée : (densité = $d_4^{20} = 0,744$)

On voit que la carbylamine conserve à peu de chose près la transparence exceptionnelle du nitrile.

La même conclusion résulte des déterminations de Bielecki et V. Henri (6) sur les cyanures de méthyle, et de celles de Wolf et Strasser (7) sur le benzonitrile $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CN}$ et le benzoisonitrile.

* * *

Ce n'est donc pas parce qu'ils ont la structure iso que le plus grand nombre des cyanures métalliques conduisent par alcoylation à des isocyanures. Et cela n'est point très surprenant car, en réalité, le produit primitif de l'alcoylation de ces cyanures n'est pas une carbylamine, mais bien, comme on le sait, une combinaison de celle-ci et du cyanure métallique CyM , $n \text{ CyR}$. Guillemard a montré que cette règle est générale.

Il ne fait aucun doute que ces combinaisons sont des combinaisons complexes : elles s'obtiennent avec les cyanures de métaux peu électro-positifs, donnant des acides métalcyanhydriques, et sont certainement des esters de ces acides. La combinaison CyAg , Cy R par exemple doit être considérée comme l'ester $(\text{AgCy}_2)\text{R}$ de l'acide $(\text{AgCy}_2)\text{H}$; on peut d'ailleurs l'obtenir directement par alcoylation de l'argentocyanure de potassium au moyen de sulfovinates :



Dans ces conditions, le groupement structural que l'on doit s'attendre à trouver préétabli dans le cyanure d'argent est moins le groupement isonitrile que l'anion argentocyanhydrique. En d'autres termes on doit s'attendre à ce que le cyanure d'argent soit un complexe interne, un argentocyanure d'argent (AgCy_2) Ag dont l'alcoylation n'offrirait plus alors aucune particularité :



II

S'il en est ainsi le spectre d'absorption du cyanure d'argent doit être apparenté à celui de l'argentocyanure de potassium et à celui de l'argentocyanure d'éthyle. J'ai préparé ces deux complexes et j'ai déterminé leurs spectres à l'état solide.

L'argentocyanure de potassium (AgCy_2)K cristallise aisément à partir d'une solution concentrée de cyanure d'argent dans le cyanure de potassium. L'argentocyanure d'éthyle s'obtient en dissolvant le cyanure d'argent dans une solution alcoolique d'éthylcarbylamine à la chaleur du bain-marie; par refroidissement il cristallise en belles aiguilles blanches que l'on lave avec de l'alcool contenant un peu de carbylamine et que l'on sèche rapidement à l'air libre sur plaques poreuses (rendement 23 0/0). Ces aiguilles ont été employées aussitôt après leur préparation; elles se conservent à tout le moins pendant quelques jours.

Analyses :

$(\text{AgCy}_2)\text{K}$: CN	Calculé 26,14	Trouvé 26,26
$\text{AgCy}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$: Ag	Calculé 57,09	Trouvé 57,36

On peut voir sur la figure 3 (courbes I et III) que l'argentocyanure métallique et l'argentocyanure alcoolique ont l'un et l'autre un spectre de bandes comme il convient pour des complexes et que le spectre du cyanure d'argent (courbe II) leur est apparenté.

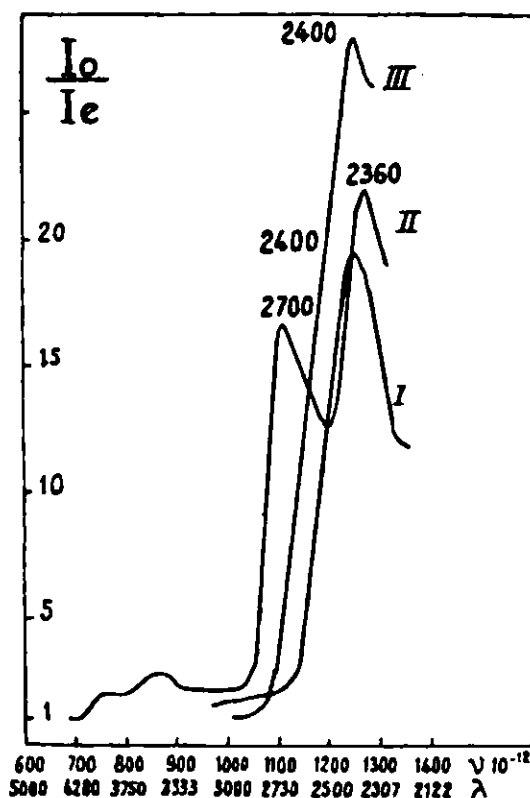


Fig. 3

CyAg (I); $(\text{AgCy}_2)\text{K}$ (II);
 $(\text{AgCy}_2) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ (III).

L'argentocyanure de potassium présente pour 2700 U.A° une bande qui fait défaut sur les spectres des 2 autres substances; mais les 3 corps présentent une même bande étroite située à 2400 U. A° pour CyAg et pour $(\text{AgCy}_2) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ et à 2360 U. A° pour $(\text{AgCy}_2)\text{K}$ (*). Dans cette région du spectre les 3 courbes sont bien près d'être confondues et se distinguent surtout par l'intensité du maximum d'absorption.

(*) En solution aqueuse la bande 2700 de $(\text{AgCy}_2)\text{K}$ ne se retrouve pas; à la bande 2360 correspond un palier qui débute vers 2400 U.A°.

Dans toute l'étendue du spectre, l'analogie entre $CyAg$ et $AgCy..C_2H_5$ est particulièrement frappante.

Tout ce que nous avons dit du cyanure d'argent peut être répété pour le cyanure de cuivre-1 et l'on peut s'attendre à ce que le spectre de ce sel rappelle ceux des cuprocyanures alcalins ou alcooliques. Pour m'en assurer j'ai préparé et examiné ceux de ces complexes.

Une molécule de cyanure cuivreux exige pour sa dissolution en solution concentrée, un tout petit peu moins de 2 molécules de cyanure de potassium; il intervient certainement des réactions secondaires car la solution laisse sur filtre un léger dépôt brun. Par concentration au bain-marie et évaporation sur P_2O_5 d'une solution ainsi préparée, j'ai obtenu avec un rendement de 65 0/0 des cristaux parfaitement blancs, très réfringents, auxquels, après lavage à l'alcool et dessiccation sur plaque poreuse, l'analyse assigne la formule $(CuCy_2)K_2$.

La préparation du cuprocyanure d'éthyle est en tous points comparable à celle de l'argentocyanure; une molécule de $CNCu$ se dissout presque entièrement dans la solution alcoolique concentrée de deux molécules de carbylamine au bain-marie.

Par refroidissement, l'ester cristallise sous forme de petites aiguilles feutrées, brillantes, parfaitement blanches. J'ai obtenu ainsi avec un rendement de 35 0/0 l'ester de l'acide cuprotricyanhydrique $(CuCy_3)(C_2H_5)_2$.

Analyses :

$(CuCy_2)K_2$: Cu	Calculé 28,92	Trouvé 28,88
CN	Calculé 85,49	Trouvé 85,2
$(CuCy_2)(C_2H_5)_2$: Cu	Calculé 31,88	Trouvé 31,49

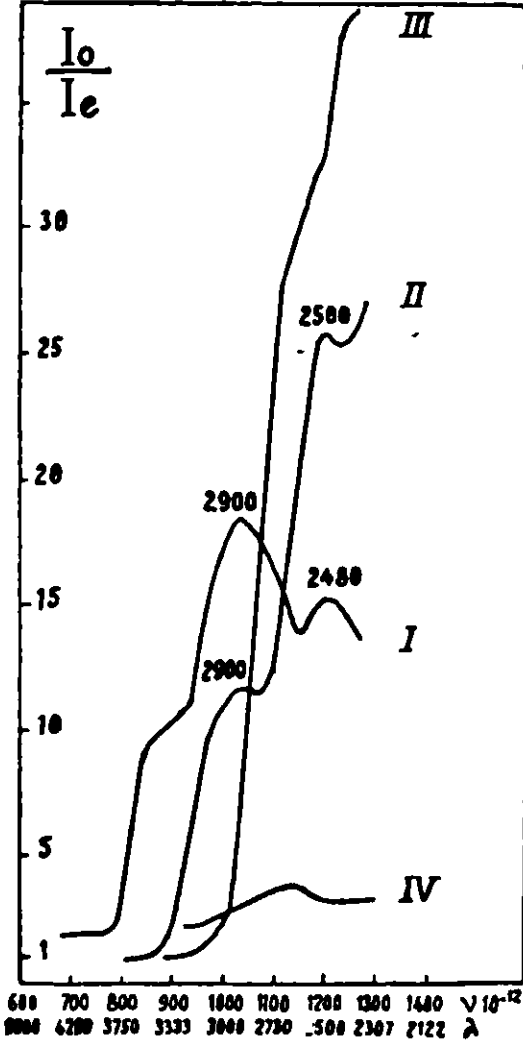


Fig. 4

$CyCu$ (I); $(CuCy_2)K_2$ (II);
 $(CuCy_2)(C_2H_5)_2$ (III); $(HgCy_2)K_2$ (IV).

La figure 4 montre que le cyanure cuivreux et le cuprocyanure de potassium (courbes I et II) sont peu éloignés d'avoir le même spectre; ils ont l'un et l'autre 2 bandes nettes dont la position est la même, 2900 U. A° pour la première, 2480

et 2500 pour la seconde (*). Par contre, le cuprocyanure d'éthyle s'ils se montre bien absorbant dans la même région a une absorption uniformément croissante, et le seul accident que présente son spectre est un point d'inflexion au voisinage de 2610 U. A° (**). (courbe III).

Ainsi les combinaisons que l'acide cyanhydrique forme avec l'argent et le cuivre—1 sont bien des complexes internes, un argentocyanure d'argent et un cuprocyanure cuivreux. C'est d'ailleurs sans doute ce qui explique leur relative inertie chimique.

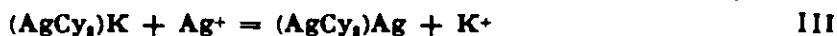
A l'inverse, les cyanures alcalins sont, sans équivoque, des sels simples: quant au cyanure de mercure dont la constitution est moins évidente on doit pouvoir le distinguer des cyanures complexes que forme le mercure. C'est ce que j'ai vérifié pour le mercuritétracyanure de potassium dont le spectre (courbe IV, fig. 4) présente une bande d'absorption un peu aplatie mais assez nette pour le rapprocher des spectres des complexes analogues du cuivre et de l'argent et pour le différencier de celui du cyanure de mercure.

Analyse :

(HgCy₂)K₂ : Hg Calculé 52,40 Trouvé 52,15

C'est donc finalement en tant que complexes que les cyanures de cuivre et d'argent se distinguent des sels simples (hétéropolaires ou homopolaires) que l'acide cyanhydrique forme avec les métaux alcalins et avec le mercure.

Il faut remarquer d'ailleurs que l'existence d'un argentocyanure d'argent avant de s'être imposée théoriquement pour interpréter la formation d'un ester selon la réaction (11) avait déjà paru nécessaire à Berthelot (12) pour interpréter la réaction de l'argentocyanure de potassium avec le nitrate d'argent :

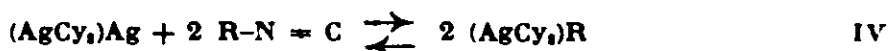


Allant plus loin, Berthelot qui avait reconnu que d'après ses mesures thermochimiques il n'existait qu'un seul composé d'argent et de cyanogène, supposait que la formule moléculaire de ce sel devrait être doublée. Plusieurs auteurs ont cependant étudié la « polymérie » du cyanure d'argent et décrit un monomère et un dimère de ce sel (11) (13) affectés de constantes physiques différentes. Mais les expériences de Bodlander (14) relatives à la constante de dissociation de l'anion (AgCy₂)⁻ et à la solubilité des cyanures d'argent et celles très récentes de Schmitz-Dumont (15) relatives au poids moléculaire de ces sels dissous dans la pyridine ont confirmé les vues de Berthelot. Les spectres de rayons X enfin, mettraient, s'il en était besoin, le point final à cette discussion en démontrant qu'il n'existe qu'un seul réseau cristallin pour la combinaison de l'argent avec le cyanogène (16).

L'existence du cuprocyanure de cuivre par contre ne paraît pas avoir été soupçonnée. Toutefois, Werner avait déjà trouvé que la molécule du cyanure cuivreux est dimère.

Notons en terminant que les propriétés de ces autocomplexes conduisent à croire que ce sont des métaux isocyanures.

La réaction par laquelle les esters se forment à froid ou se dissocient sous l'action de la chaleur sèche, telle :



semble bien indiquer en effet que le radical isocyanogène préexiste dans l'anion complexe (11) en sorte que l'hypothèse d'une isomérisation entre les cyanures métalliques, si elle ne peut être acceptée sous sa forme simple renferme tout de même une part de vérité.

Par contre, cette constitution n'explique en rien comment lorsqu'on traite les esters par le cyanure de potassium :



on obtient deux substances, argentocyanure de K et carbylamine dans lesquelles le groupement CN soit sous la forme isocyanogène.

(*) En solution aqueuse, les 2 bandes du cuprocyanure de K se retrouvent à 2840 et 2380.

(**) Ces résultats sont d'autant plus remarquables que les argentocyanures et cuprocyanures que nous avons étudiés ne sont pas les seuls qui puissent exister à l'état solide, ni même en solution; si l'existence de l'ion (AgCy₂)⁻ est douteuse, il semble qu'à côté de l'ion (CuCy₂)⁻ existe tout au moins l'ion (CuCy₂)⁻ (8) (9), en sorte que le cuprocyanure de cuivre en particulier pourrait avoir une constitution différente de (CuCy₂)₂Cu. Celle-ci reste cependant la plus probable car le spectre du cyanure cuivreux diffère notablement de celui du cuprocyanure de potassium. Le spectre de (CuCy₂)K dissous n'offre, en effet, qu'un palier avec point d'inflexion autour de 2925 U. A° (10).

(1) A. GAUTIER, *C. R. Acad. Sc.*, 1866, **63**, 92. — (2) H. GUILLEMARD, *Ann. Chim. Phys.* (8), 1908, **14**, 311. — (3) F. GALLAIS, *C. R. Acad. Sc.*, 1942, **214**, 552. — (4) M^{me} T. GUILMART et R. FREYMAN, *Rev. Opt. Théor. et Instr.*, 1938, **17**, 199. — (5) A. BERTON, *C. R. Acad. Sci.*, 1941, **213**, 653. — (6) J. BIELECKI et V. HENRI, *C. R. Acad. Sci.*, 1913, **156**, 1861. — (7) K. L. WOLF et O. STRASSER, *Z. Physik. Chem.*, 1933 (B), **61**, 389. — (8) S. GLASSTONE *J. Chem. Soc.*, 1929, p. 702. — (9) M^{lle} J. BRIGANDO, *C. R. Acad. Sc.*, 1942, **214**, 908. — (10) R. SAMUEL, M. ZAMAN et A. W. ZUBAIRY, *Ind. J. of Phys.*, 1935, **9**, 491. — (11) J. WAGNER, *Vehr. d. Vers. Deutsch. Nf. u. Arzte*, 1902, **11**, 69. — (12) M. BERTHELOT, *C. R. Acad. Sc.*, 1899, **126**, 630. — (13) W. BOTTGER, *Z. Physik. Chem.*, 1903, **46**, 558. — (14) G. BODLANDER et W. EBERLEIN, *Z. anorg. Chem.*, 1904, **69**, 226. — (15) O. SCHMITZ-DUMONT, *Ber. d. D. Chem. Ges.*, 1939, **72** B, 298. — (16) H. BRAEKKEN, *Kong. Norske. Vid. Sels. Forh.*, 1929, **11**, 123. — G. NATTA et O. VECCHIA, *Gazz. Chim. Ital.*, 1933, **63**, 439. — C. D. WEST, *Z. Krist.*, 1934, **88**, 173.

N° 89. — Action des électrolytes sur la tension superficielle des solutions de lécithine;
par M. Augustin BOUTARIC et M^{lle} Paulette BERTHIER (10.1.45).

1° *Objet des recherches.* — Neuschloss (1) a signalé que l'addition des électrolytes les plus divers a pour effet d'élever la tension superficielle des solutions de lécithine, la tension passant par un maximum pour une concentration de l'électrolyte d'autant plus faible que la valence du cation est plus grande. Ces résultats, qui se dégagent de mesures dynamiques de la tension superficielle au moyen du stalagmomètre de Traube, sont en désaccord avec la théorie développée par R. Dubrisay (2), d'après laquelle les électrolytes, ayant pour effet de diminuer la solubilité de nombreuses substances organiques de masse moléculaire élevée, doivent augmenter l'adsorption de ces substances et par suite diminuer la tension superficielle de leurs solutions.

Les résultats de nos recherches sur la tension superficielle des solutions de saponine (3) et de bile (4), ainsi que ceux de J. Powney (5) et de Long, Natting et Harkins (6) sur la tension superficielle des solutions de savons, étant en accord avec les prévisions que l'on peut tirer de la théorie de R. Dubrisay, il nous a paru intéressant de reprendre les expériences de Neuschloss afin de rechercher les raisons pour lesquelles les solutions de lécithine se comporteraient d'une manière différente à l'égard des électrolytes.

Nous avons mesuré les tensions superficielles par la méthode d'arrachement au moyen du tensiomètre de Lecomte du Nouÿ qui permet de suivre la variation de la tension superficielle en fonction du temps, mais nous avons exécuté également quelques mesures par la méthode stalagmométrique.

2° *Solutions aqueuses de lécithine obtenues à partir d'une solution étherée.* — Nos recherches ont porté tout d'abord sur des solutions de lécithine obtenues au moyen du mode de préparation décrit par Neuschloss : après avoir dissout 2 g de lécithine Meck (desséchée dans le vide sec jusqu'à poids constant) dans environ 10 cm³ d'éther, et laissé évaporer la plus grande partie de cet éther, on diluait la solution à l'eau froide de manière à obtenir une suspension à travers laquelle on faisait passer un courant d'air débarrassé de CO₂ de façon à chasser la totalité de l'éther; on complétait ensuite le volume de la solution à 100 cm³; toutes les opérations étaient faites à 0° afin d'éviter l'altération de la lécithine et la solution était conservée à la même température.

Le tableau I donne les valeurs de γ mesurées sur des solutions de diverses concentrations c (en g par litre) à des instants t :

TABLEAU I.						
γ au bout de :						
c	2 minutes	5 minutes	10 minutes	15 minutes	30 minutes	1 heure
10	42,2	41,4	39,7	39,1	36,8	36,6
5	46,0	44,3	43,5	42,5	40,6	37,2
3,75	48,6	48,1	47,4	46,8	46,5	45,2
2,50	50,8	50,2	49,5	48,5	47,6	45,7
0,62	55,0	54,2	52,6	51,6	50,4	50,3

Comme nous l'avions constaté pour les solutions de saponine, les écarts $\gamma_0 - \gamma$ entre la tension superficielle de l'eau et celle des solutions de lécithine sont bien représentés par une relation de la forme :

$$\gamma_0 - \gamma = A c^p$$

Les valeurs de A et de p relatives aux mesures de γ effectuées aux divers instants t après la formation de la couche superficielle ayant les valeurs suivantes :

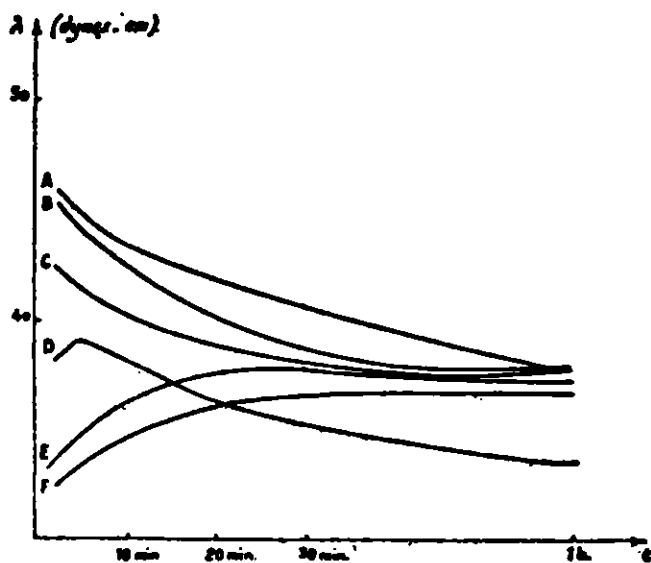
t	A	p
2 minutes	19,3	0,205
15 minutes	22,1	0,188
30 minutes	23,4	0,180
1 heure	24,8	0,173

La présence des électrolytes se traduit par deux effets principaux : d'une part, elle modifie la loi de variation de la tension superficielle en fonction du temps ; d'autre part elle entraîne une augmentation de l'écart $\gamma_s - \gamma$ entre la tension superficielle du milieu solvant et celle de la solution :

a) Alors qu'en l'absence d'électrolyte la tension superficielle diminue régulièrement en fonction du temps, la présence d'électrolyte se traduit par une atténuation de plus en plus nette de cet affaiblissement de la tension superficielle en fonction du temps. Pour tous les électrolytes on constate qu'à partir d'une certaine concentration la tension superficielle, au lieu de diminuer en fonction du temps, va tout au contraire, en augmentant. A titre d'exemple nous donnons dans le tableau II les variations de tension superficielle en fonction du temps pour une solution de lécithine additionnée de Cl_2Ba sous des concentrations s croissantes ; les courbes de la figure représentent ces variations.

TABLEAU II.

		γ au bout de :					
γ		3 min.	5 min.	10 min.	15 min.	30 min.	1 heure
A]	0.....	46,0	44,8	43,5	42,5	40,6	37,2
B]	$2 \cdot 10^{-3}\text{N}$	46,0	44,2	42,8	41,6	38,7	37,6
C]	$4 \cdot 10^{-3}\text{N}$	42,4	41,6	40,1	40,0	38,3	38,3
D]	$10 \cdot 10^{-3}\text{N}$	38,2	39,3	38,1	37,1	35,4	33,4
E]	$20 \cdot 10^{-3}\text{N}$	32,4	34,0	34,5	34,8	36,5	36,5
F]	$40 \cdot 10^{-3}\text{N}$	33,7	35,0	36,1	37,3	37,3	37,3



L'accroissement en fonction du temps de la tension superficielle qu'on observe pour les concentrations en électrolyte supérieures à une certaine limite semble pouvoir être rattaché à une sorte de floculation de la solution étudiée, les particules flocuées se rassemblant à la surface pour y former une membrane qui entraîne un accroissement de la tension superficielle.

b) Pour élucider l'influence des cations sur le phénomène, nous avons étudié des électrolytes ayant même anion (Cl^-) et des cations de valences différentes. Le tableau III donne, pour des milieux solvants constitués par des solutions en électrolyte de diverses concentrations : 1° La tension superficielle γ_s de ces milieux ; 2° les abaisséments $\gamma_s - \gamma$ de la tension superficielle relevés à 2 min, 15 min, 30 min, 1 h pour une concentration en lécithine de 5 g par litre. La ligne témoin donne les valeurs de $\gamma_s - \gamma$ pour la solution aqueuse de lécithine de même concentration, en l'absence de tout électrolyte (la tension superficielle de l'eau à la température de l'expérience étant 73,4 dynes : cm).

TABLEAU III.

$\gamma_0 - \gamma$ au bout de :

Milieu solvant	γ_0	2 min.	15 min.	30 min.	1 heure
Eau	73,4	27,4	30,9	32,8	36,2
ClNa 1.10 ⁻³ N	73,4	26,6	29,5	30,8	35,5
2.10 ⁻³ N	73,4	28,2	32,0	33,5	34,5
5.10 ⁻³ N	73,4	29,2	31,9	34,7	35,7
10.10 ⁻³ N	73,5	33,7	34,5	36,5	36,2
20.10 ⁻³ N	73,6	36,6	37,7	37,9	38,5
100.10 ⁻³ N	74,2	39,0	37,9	36,3	36,3
Cl ₂ Ba 2.10 ⁻³ N	73,4	27,4	31,8	34,7	35,8
4.10 ⁻³ N	73,4	31,0	33,4	36,1	36,1
20.10 ⁻³ N	73,6	41,2	38,8	37,1	37,1
40.10 ⁻³ N	73,8	40,1	36,5	36,5	36,5
Cl ₂ Al 1.10 ⁻³ N	73,4	30,8	31,7	34,0	35,6
2.5.10 ⁻³ N		32,4	34,5	35,2	35,2
5.10 ⁻³ N		39,8	33,7	33,7	33,7
10.10 ⁻³ N		42,4	36,5	38,7	38,7
Cl ₂ Th 1.10 ⁻³ N	73,4	28,0	28,6	28,8	30,8
2.5.10 ⁻³ N		29,0	29,5	32,2	32,3
4.10 ⁻³ N		37,0	37,4	37,0	37,0
5.10 ⁻³ N		39,3	34,7	34,4	34,3

Les résultats contenus dans le tableau III montrent que dans presque tous les cas la présence de sel a pour effet d'augmenter l'écart $\gamma_0 - \gamma$ entre la tension superficielle du milieu solvant et celle du même milieu additionné de lécithine, l'accroissement, variable avec la teneur et la nature du sel, étant le plus fort pour les mesures faites peu après la formation de la couche superficielle et allant en s'atténuant pour les mesures faites au bout de temps croissants; les valeurs de $\gamma_0 - \gamma$ au bout d'une heure sont à peu près indépendantes de la présence de sels, sauf pour Cl₂Th où les faibles teneurs de ce sel déterminent une diminution de $\gamma_0 - \gamma$. Ainsi, sauf dans ce dernier cas, les mesures faites indiquent que l'addition d'électrolyte entraîne, non une augmentation de tension superficielle comme le signalait Neuschloss, mais au contraire une diminution.

3° Solutions aqueuses de lécithine préparées directement. — Les solutions de lécithine sur lesquelles ont porté les expériences précédentes ayant été obtenues par dilution d'une solution éthérée, on pouvait se demander si l'éther n'était pas susceptible d'entraîner une modification des propriétés de la solution; aussi avons-nous repris l'étude du phénomène en opérant sur des solutions préparées par simple contact de la lécithine avec l'eau à 0° pendant un temps suffisant (21 h); une partie notable de la lécithine se disperse dans l'eau en fournissant une solution légèrement opalescente. En faisant passer la solution à travers un papier à filtrer, on pouvait déterminer la masse de lécithine non dissoute et en déduire la concentration du filtrat.

Nous avons repris, sur les solutions préparées ainsi directement des mesures analogues à celles rapportées plus haut. Le tableau IV donne, pour diverses valeurs de la concentration c en lécithine, les valeurs de γ aux divers instants t .

TABLEAU IV.

γ au bout de :

c	2 min.	5 min.	10 min.	15 min.	30 min.	1 heure
8,87	38,9	38,1	37,5	36,7	35,1	34,8
4,43	41,8	40,8	40,6	39,8	38,5	38,1
3,32	46,8	45,9	43,2	42,3	41,5	40,8
2,22	50,6	49,5	49,1	48,5	47,6	46,9
0,55	55,4	54,2	53,2	52,7	52,2	51,2

Les valeurs de γ relatives aux solutions préparées par contact direct de la lécithine et de l'eau diffèrent peu de celles que fournissent les solutions obtenues à partir des solutions éthérées, mais sont cependant légèrement plus faibles à égalité de concentration. Les écarts $\gamma_0 - \gamma$ entre la tension superficielle de l'eau et celle des solutions de lécithine sont toujours représentés par une relation de la forme :

$$\gamma_0 - \gamma = A c^p$$

les valeurs de A et p relatives aux mesures de la tension superficielle effectuées aux divers instant t ayant les valeurs suivantes :

t	A	p
2 minutes ..	20,6	0,282
15 minutes ..	23,2	0,238
30 minutes ..	24,3	0,215
1 heure	25,1	0,207

De même, l'étude de l'action des sels sur les solutivins de lécithine obtenues directement conduit à des résultats comparables à ceux que nous avait fournis l'étude des solutions préparées par l'intermédiaire de l'éther : 1° en présence d'électrolyte la tension superficielle, au lieu de diminuer en fonction du temps, comme l'indiquait Neuschloss, augmente d'abord, passe par un maximum et décroît ensuite; 2° la présence du sel augmente l'écart $\gamma_s - \gamma$ entre la tension superficielle du milieu solvant et celle du même milieu additionné de lécithine, l'écart étant le plus considérable pour les valeurs de γ mesurées peu de temps après l'établissement de la surface libre. Il semble donc bien qu'on ait à faire à des milieux de constitutions voisines, se comportant dans tous les cas de manière très analogue.

4° *Mesures effectuées au stalagmomètre.* — Les mesures effectuées au compte-gouttes de Duclaux fournissent des résultats très différents de ceux que l'on obtient par la méthode d'arrachement, l'écart allant en s'atténuant lorsqu'on ralentit la vitesse d'écoulement. Cependant les mesures faites au moyen d'un compte-gouttes de Duclaux sur les deux types de solutions que nous avons préparées indiquent dans tous les cas que la présence d'électrolyte entraîne une légère diminution de la tension superficielle tout au moins jusqu'aux concentrations inférieures à celles qui sont susceptibles de provoquer la floculation des solutions de lécithine;

5° *Conclusions.* — Neuschloss résumait l'ensemble de ses résultats par les lignes suivantes reproduites dans beaucoup de traités relatifs aux colloïdes : « Tous les sels, écrit-il, élèvent la tension superficielle de façon déjà sensible pour de petites concentrations. Par une élévation continuelle de la concentration en sel, la tension superficielle atteint un maximum qui, suivant la valence du cation employé, s'obtient pour des concentrations d'électrolyte renfermant 1/8, 1/16, 1/32 de mol/g par litre; nous retrouvons donc ici une règle analogue à celle de Schulze, les quantités de sel nécessaires à l'élévation maximum de la tension superficielle du sol de lécithine étant plus grandes pour des cations monovalents que pour des cations divalents et plus grandes pour ceux-ci que pour des trivalents. »

Les résultats que nous avons obtenus soit sur les solutions préparées par l'intermédiaire de l'éther, soit sur les solutions préparées directement par contact de la lécithine avec l'eau, en utilisant aussi bien la méthode stalagmométrique que la méthode d'arrachement, sur des lécithines de provenances diverses (Établissements Rhône-Poulenc, Établissements Merck), sont en opposition complète avec ceux de Neuschloss; par contre, ils s'accordent avec les résultats déjà obtenus par divers auteurs et par nous-mêmes relativement à l'action des électrolytes sur la tension superficielle des solutions colloïdales, ainsi qu'avec la règle indiquée par R. Dubrisay, d'après laquelle la présence d'électrolyte entraîne à la fois une diminution de la solubilité des colloïdes et un abaissement de leur tension superficielle.

(1) NEUSCHLOSS, *Pfluger's Arch.*, 1920, **187**, 17; 1921, **187**, 136; *Koll. Zeil.*, 1920, **27**, 292. — (2) R. DUBRISAY, Applications de la mesure des tensions superficielles à l'analyse chimique (Mémoires des Sciences physiques), p. 22. — (3) A. BOUTARIC et P. BERTHIER, *Bull. de la Soc. Chim. de France*, 5^e série, 1939, **6**, 804. — (4) A. BOUTARIC, P. BERTHIER et M. ROY, *Bull. de la Soc. Chim. biolog.*, 1940, **82**, 170. — (5) J. POWNY, *Trans. Farad. Soc.* 1935, **31**, 1510. — (6) LONG, NATTINO et HARKINS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 2197.

(Faculté des sciences de Dijon.
Laboratoire de Chimie physique.)

N° 90. — Le complexe iodomercure de cuivre et d'éthylènediamine (premier mémoire); par M. JEAN (18.1.45).

Étude la précipitation de l'iodomercure de cuivre et d'éthylènediamine et de la composition des complexes obtenus.

Dans leurs mémoires portant sur les sels hétérogènes complexes, G. Spacu, S. Suciù et P. Spacu (1) (2) ont réalisé la synthèse de diverses ammines dérivées de l'éthylènediamine; à ce groupe de complexes appartient l'iodomercure d'éthylènediamine et de cuivre de formule $HgI_2 \cdot Cu \cdot en$. Sur le principe de la précipitation de ce composé, G. Spacu et G. Suciù ont décrit des méthodes gravimétriques de dosage du mercure et du cuivre (3) (4) (5).

Ces procédés de dosage du cuivre et du mercure relèvent de l'analyse gravimétrique avec la seule sensibilité de la méthode pondérale. Je me suis proposé d'appliquer le principe de la précipitation de ces métaux, à l'état d'iodomercure d'éthy-

l'ènediamine et de cuivre, à leur micro-dosage volumétrique, au moyen du dosage de l'iode combiné dans le complexe; un tel procédé doit bénéficier en effet des qualités de sensibilité et de précision que permettent les méthodes de dosage des iodures.

La solution du sel de mercure est additionnée d'un excès d'iodure alcalin, qui l'amène sous forme d'iodomercurate. On porte à l'ébullition et on ajoute une solution de nitrate ou de sulfate de cuivre et d'éthylènediamine. Par refroidissement, le complexe iodomercurate de cuivre et d'éthylènediamine précipite sous forme de gros cristaux d'un violet foncé que l'on filtre sur creuset.

Ce procédé est applicable à des doses de mercure atteignant la limite inférieure de 1,5 à 2 mg. D'après ses auteurs, afin que le précipité ait la composition théorique $\text{HgI}_2 \cdot \text{Cu en}_2$, la quantité d'iodure alcalin mise en œuvre doit être suffisante pour éviter la formation d'autres ammines telles que $(\text{HgCl}_2) \cdot (\text{Cu en})$, $(\text{HgCl}_2) \cdot (\text{Cu en})_2$.

La séparation du cuivre sous forme de $\text{HgI}_2 \cdot \text{Cu en}_2$, en vue du dosage gravimétrique, se fait en précipitant la solution cuivrique par l'éthylènediamine et une solution d'iodomercurate. Toutefois, l'excès d'éthylènediamine utilisé pour former l'ion complexe $(\text{Cu en})^{++}$ réagit avec l'excès d'iodomercurate de potassium ajouté ultérieurement et forme un précipité blanc qui, s'il n'était pas éliminé, surchargerait le précipité de $\text{HgI}_2 \cdot \text{Cu en}_2$. Cette substance blanche est soluble dans les sels d'ammonium et particulièrement dans le thiocyanate d'ammonium; ce dernier adjuvant rend donc possible la précipitation élective de l'iodomercurate de cuivre et d'éthylènediamine.

L'excès notable de thiocyanate d'ammonium à mettre en œuvre impose une augmentation de la dose d'iodure de potassium; il importe en effet que le groupement thiocyanique ne se substitue pas à l'iode dans le groupe $(\text{HgI}_2)^{--}$, par formation des groupements électronegatifs $[\text{HgI}_2(\text{SCN})_2]^{--}$ ou $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{--}$, lesquels donnent aussi avec radical $(\text{Cu en})^{++}$ des précipités difficilement solubles. L'addition d'un excès d'iodure de potassium a pour effet de faire rétrograder la dissociation de l'anion iodomercurique en iodure mercurique et iodure alcalin.

En vue du dosage volumétrique de petites quantités de cuivre, ou de mercure, je me suis proposé d'étudier le mode opératoire suivant.

L'ion métallique est précipité, en présence d'une quantité connue d'iodure, sous la forme $\text{HgI}_2 \cdot \text{Cu en}_2$; on détermine l'iode combiné dans le précipité par dosage de l'iodure resté libre en solution. A cet effet, cet iodure est oxydé en iodate; ce dernier est réduit en milieu acide par un iodure et l'iode libéré déterminé par iodométrie. Le dosage de l'ion métallique est ainsi ramené à un titrage iodométrique, dont la sensibilité résulte du rapport élevé qui existe entre le poids de métal mis en expérience et la quantité d'iode qui lui correspond. En effet, la réduction de l'iodate, provenant de l'iode initialement à doser, par l'iodure, conduit à mesurer l'atome d'iode initial par 6 atomes d'iode:



La formation de l'iodomercurate de cuivre et d'éthylènediamine nécessitant 4 atomes d'iode par atome de mercure, il s'ensuit que chaque atome de mercure est finalement mesuré par 24 atomes d'iode; et de même pour le cuivre.

Les conditions dans lesquelles va être opérée la précipitation de l'iodomercurate en vue du dosage volumétrique de petites quantités de cuivre ou de mercure diffèrent de celles qui sont applicables pour la détermination pondérale. Dans cette dernière, en effet, un fort excès d'iodure peut être employé, le rapport de la quantité d'iodure ajouté à la quantité du métal pouvant être grand. Au contraire, dans le procédé volumétrique, la quantité d'iodure à mettre en œuvre, par rapport à la quantité du métal à doser, doit être plus petite, afin qu'il soit possible de doser l'iodure restant en solution, après précipitation de l'iodomercurate.

Étudier la précipitation du cuivre ou du mercure, sous la forme de l'iodomercurate $\text{HgI}_2 \cdot \text{Cu en}_2$, revient à rechercher dans quelles conditions la formation du complexe $\text{HgI}_2 \cdot \text{Cu en}_2$ est stoechiométrique et quantitative.

C'est à l'étude de la précipitation du mercure que je me suis tout d'abord adressé, la précipitation du cuivre comportant en effet la nécessité de l'introduction d'un thiocyanate alcalin.

Teneur en iode.

Précipitation du mercure. — Les essais ont porté sur la précipitation de doses variables de sel mercurique au moyen de quantités variables et connues d'iodure alcalin, d'éthylènediamine et de sel cuivrique. Dans le milieu résultant de la séparation du complexe, l'iodure en excès est oxydé à l'état d'iodate par la méthode d'oxydation permanganique de Bernier et Perron (6) et dosé sous cette forme après réduction par un iodure alcalin en milieu acétique. La précipitation du complexe iodomercurique a tout d'abord été faite à l'ébullition, selon les indications des auteurs (1) (2). Dans des essais successifs, les doses d'iodure, d'éthylènediamine et de cuivre étant maintenues constantes, à mesure qu'est augmentée, au delà

d'une certaine limite, la quantité de mercure introduite, les quantités d'iode combiné dans le complexe présentent un déficit croissant par rapport à la formule théorique $\text{Hg I}_2 \text{ Cu en.}$

Si au contraire la quantité d'iodure varie d'un essai à l'autre, les doses des autres constituants restant constantes, la teneur en iode du précipité augmente à mesure que croît la dose d'iodure mise en œuvre, et arrive très vite à se confondre avec la teneur théorique. De même, lorsque les quantités de cuivre et d'éthylènediamine, mises en œuvre en présence de quantités constantes d'iodure et de sel mercurique, viennent à augmenter, les précipités du complexe renferment une quantité croissante d'iode, qui atteint très rapidement le chiffre théorique. En fait, la dose de cuivre mise en œuvre, pourvu qu'elle soit théoriquement suffisante, n'influe pas sur la composition du précipité. Lorsque la précipitation est faite à l'ébullition, un excès d'éthylènediamine est au contraire nécessaire pour que la formation de l'iodomercurate de cuivre et d'éthylènediamine soit quantitative. Si l'iodure, ou le réactif éthylènediamine-cuivre, ou les deux à la fois, sont en trop faible excès vis-à-vis des doses qui peuvent théoriquement se combiner à la quantité donnée de mercure, le précipité contient moins d'iode que ne l'indique la formule théorique $\text{Hg I}_2 \text{ Cu en.}$

Si la précipitation du complexe est faite, non à l'ébullition, mais à la température ordinaire, les résultats se confondent avec la formule théorique. Une des causes du déficit en iode combiné paraît donc devoir être rapportée à ce que, lorsque l'on opère à l'ébullition, une perte d'éthylènediamine se produit par volatilisation.

Précipitation du cuivre. — Le mode opératoire de dosage du cuivre sous forme d'iodomercurate de cuivre et d'éthylènediamine, fixé par G. Spacu et G. Suciú comporte l'introduction du thiocyanate d'ammonium parmi les réactifs mis en œuvre; on a vu qu'il s'agit de dissoudre le précipité blanc aberrant dont ces auteurs ont observé la formation. Toutefois, il convient que la dose d'iodure alcalin introduite soit prépondérante par rapport à celle du thiocyanate, afin d'éviter la formation d'ions complexes renfermant à la fois de l'iode et du thiocyanogène.

Les essais ont comporté l'introduction de quantités de sel cuivrique variables d'un essai à l'autre, que l'on précipite au moyen de l'éthylènediamine et de l'iodomercurate de potassium, en présence de thiocyanate d'ammonium. Dans la liqueur mère, est dosé l'iodure en excès.

On constate que les précipités obtenus renferment toujours plus d'iode que ne le comporterait la formule théorique; la proportion d'iode combiné en excédent est proportionnellement d'autant plus forte que la dose du cuivre mis en œuvre est plus faible. Ces résultats sont entièrement opposés à ceux que l'on a trouvés dans la précipitation du mercure.

En outre, et principalement dans les essais où la dose de cuivre introduite est la plus faible, il se produit une précipitation d'un mélange d'oxyde mercurique et de thiocyanates mercuriques basiques ammoniés de couleur jaune foncé, restant en partie en suspension dans le liquide surnageant le précipité et formés par action du thiocyanate d'ammonium sur le sel mercurique en milieu alcalin.

La quantité d'iode combiné arrive à se confondre avec le chiffre théorique correspondant à la constitution $\text{Hg I}_2 \text{ Cu en.}$, lorsque la quantité d'iodure mise en œuvre est en excédent net par rapport à celle de thiocyanate d'ammonium. Ainsi qu'il a été constaté dans l'étude de la précipitation du mercure, celle du cuivre doit être faite à froid, et non à l'ébullition; les teneurs en iode du complexe ainsi obtenu se confondent alors avec les chiffres théoriques, lorsque les doses de réactifs mis en œuvre sont en excès suffisant par rapport à la dose de cuivre introduite.

L'addition du thiocyanate d'ammonium, dans la précipitation du cuivre, a pour but de maintenir en solution la « substance blanche » de Spacu et Suciú (5).

L'introduction du thiocyanate d'ammonium conduit, par ailleurs, à augmenter la concentration en iode, afin d'empêcher la formation de précipités renfermant des radicaux $(\text{SCN})^-$, remplaçant des atomes d'iode dans la molécule du complexe. Or, si des composés renfermant de tels groupements prenaient naissance, il en résulterait un déficit en iode combiné dans le précipité; c'est cependant tout le contraire que l'on constate. Le thiocyanate d'ammonium employé par les auteurs agit donc par ses ions $(\text{SCN})^-$, qui inhibent la formation des composés thiocyanodés.

Les expériences précédentes ont donc été reprises, en utilisant non plus le thiocyanate d'ammonium, mais le sel de potassium en quantité moléculairement égale. Dans ces conditions la substance jaune brunâtre, qui impurifie les précipités obtenus en présence du sel d'ammonium, n'apparaît plus, et cela quelle que soit la dose de cuivre mise en œuvre.

Les conditions opératoires, qui résultent des faits présentés ci-dessus, et qui sont convenables à la précipitation quantitative des sels de mercure ou de cuivre à l'état de l'iodomercurate $\text{Hg I}_2 \text{ Cu en.}$, sont les suivantes.

Mercure. — Le sel mercurique ($\text{Hg} < 110 \text{ mg}$) est précipité à froid au moyen

de 25 cm³ de liqueur décimale d'iodure de potassium (16,6 g-l) (*) et de 25 cm³ de liqueur décimale de Cu en, (**).

Cuivre. — A la solution cuivrique (Cu < 40 mg), ajouter 25 cm³ de liqueur N/5 d'éthylènediamine, 25 (ou 50) cm³ de liqueur décimale de thiocyanate de potassium, 50 (ou 75) cm³ de liqueur décimale d'iodure de potassium, enfin 25 cm³ de liqueur décimale d'iodomercure de potassium (***). La précipitation est faite à froid.

En résumé, suivant les modes opératoires décrits, en vue de la précipitation tant du mercure que du cuivre, sous forme d'iodomercure de cuivre et d'éthylènediamine, les doses d'iode combiné sont conformes aux chiffres qu'indique la composition théorique du précipité.

Des divergences qui s'accusent quand les précipitations sont faites à la température de l'ébullition, sont telles que :

— Dans le cas de la précipitation du *mercure*, pour des doses élevées de ce métal, le précipité d'iodomercure renferme *trop peu* d'iode combiné.

— Au contraire, dans le cas de la précipitation du *cuivre*, pour des doses faibles de ce métal, le précipité d'iodomercure présente *une surcharge* en iode combiné observable, bien que parfois discrètement, même lorsque la précipitation est faite à froid.

En vue de préciser la nature de ces phénomènes, il convient d'étudier les variations de composition du précipité, en fonction des proportions des différents constituants du complexe iodomercurique.

Teneurs en mercure, cuivre et éthylènediamine.

Les essais ont comporté la précipitation de doses connues et variables de mercure, d'une part, de cuivre, d'autre part, sous forme de complexe.

Les précipités obtenus sont analysés en vue de la détermination des éléments constitutifs (le mercure est dosé selon Mahr (8), le cuivre à l'aide de la méthode pondérale à la salicylaldoxime et l'éthylènediamine par kjeldahlisation).

Composition du précipité obtenu dans le cas de la précipitation du mercure. — Si l'on opère, à la température ambiante, la précipitation du sel mercurique, au moyen de l'iodure de potassium et du complexe Cu en, le précipité obtenu a toujours la composition indiquée par la formule théorique Hg I₄ Cu en, pourvu évidemment que les quantités de réactifs introduites soient suffisantes.

Les doses d'iode combiné correspondent au rapport Hg/I₄, conformément à la formule théorique, pour autant que l'on ne s'approche pas trop près de la limite de précipitation du mercure indiquée par la concentration des réactifs.

D'autre part, les teneurs en *mercure* du précipité correspondent à la composition théorique; il en est de même des teneurs en *éthylènediamine*. Il n'y a divergence que lorsqu'on approche de la limite supérieure correspondant aux quantités de réactifs mises en œuvre.

Enfin, les teneurs en *cuivre* trouvées se confondent également avec les chiffres théoriques lorsque la précipitation a été faite à froid.

Lorsque, au contraire, la précipitation a eu lieu à l'ébullition, on constate des *déficits notables des teneurs en cuivre* des précipités, à partir d'une certaine quantité de mercure mise en œuvre; cet écart augmente lorsque la dose de mercure en essai augmente elle-même. Cette anomalie est à rapprocher des résultats déjà acquis relativement au dosage de l'iode, quand la précipitation du complexe est faite à la température de l'ébullition.

Composition du précipité obtenu dans le cas de la précipitation du cuivre. —

Il a été établi plus haut que, pour que le précipité renferme une proportion d'iode se rapprochant du rapport théorique Hg/I₄, la quantité d'iodure mise en œuvre doit être prépondérante par rapport à la dose de thiocyanate introduite. On peut s'attendre à ce que, dans les cas où le précipité obtenu contient trop d'iode combiné les teneurs en mercure soient également différentes des chiffres qu'indique la composition théorique.

(*) Cf (6) et (7).

(**) Préparer une liqueur N/5 d'éthylènediamine en diluant dans de l'eau une dose suffisante de cette base; pour l'amener à son titre exact, le titrer en présence de rouge de méthyle comme indicateur, au moyen d'une liqueur décimale d'acide sulfurique (verser la solution d'éthylènediamine dans la liqueur acide); la solution est amenée par cette méthode à être exactement N/5. Dans un ballon jaugé de un litre, dissoudre 6,24 g de sulfate de cuivre SO₄Cu, 5 H₂O, exactement pesés, dans 100 cm³ environ d'eau, puis ajouter 500 cm³ exactement mesurés de la solution d'éthylènediamine N/5, en joignant les eaux de lavage du ballon de 500 cm³. Compléter le ballon de 1 litre.

(***) On prépare une solution 2 N/5 d'iodure de potassium (66,4 g IK 0/00 titrée comme la solution N/10; dissoudre ensuite 6,775 de chlorure mercurique dans 400 cm³ d'eau environ; dans un ballon jaugé de 1 litre, verser 250 cm³ de solution 2 N/5 d'iodure de potassium, puis la solution de 6,775 g de Cl₂Hg; ajouter dans le ballon les eaux de lavage, compléter à 1 litre. Cette liqueur est décimale en Hg I₄K₄.

Le précipité du complexe se montre surchargé d'un excédent de *mercure* (par rapport à la quantité théorique Hg/I_2) lorsque la précipitation est faite en présence de quantités moléculairement insuffisantes du thiocyanate alcalin, par rapport aux quantités d'iodure introduites.

Les divergences par excès sont plus accusées pour les plus petites doses de cuivre mises en expérience, et c'est lorsque les concentrations en thiocyanate et en iodure sont les plus fortes que les résultats sont les plus proches de la théorie.

Dans le cas où il est fait usage de thiocyanate d'ammonium, le précipité violet est surchargé du précipité colloïdal jaune.

Les quantités de thiocyanate nécessaires pour diminuer l'excès de mercure doivent être relativement élevées. Pour des doses de cuivre inférieures à 40 mg, la quantité de mercure précipité sous forme d'iodomercurate d'éthylènediamine et de cuivre correspond au rapport théorique Hg/I_2 , lorsque l'on emploie 50 cm³ de liqueur décimale de thiocyanate de potassium pour 75 cm³ de liqueur décimale d'iodure de potassium. (Les autres réactifs introduits étant : 25 cm³ de liqueur d'éthylènediamine N/5 et 25 cm³ de liqueur décimale d'iodomercurate de potassium.) Ce résultat concorde avec ceux qu'ont donné les dosages de l'iode combiné.

L'emploi de thiocyanate d'ammonium conduit d'autre part, à des précipités notablement surchargés en mercure, par suite de la précipitation des composés mercuri-ammoniés.

Les teneurs des précipités en éthylènediamine se confondent avec les chiffres théoriques lorsque les conditions opératoires indiquées ci-dessus sont respectées.

En résumé, lorsque les conditions opératoires sont défavorables, il y a un parallélisme entre les teneurs en iode et en mercure du précipité; les excédents en iode précipité et en mercure précipité vont de pair et sont proportionnellement plus grands lorsque les quantités de cuivre mises en œuvre sont plus petites. Le phénomène est plus net avec le thiocyanate d'ammonium qu'avec le sel de potassium. Quand le thiocyanate est introduit en quantité suffisante, mais moléculairement inférieure à celle de l'iodure mis en œuvre, la composition des précipités rejoint la formule théorique.

Discussion des résultats.

Les variations de composition des précipités que l'on obtient dans la précipitation du mercure d'une part, du cuivre d'autre part, sous forme d'iodomercurate d'éthylènediamine et de cuivre, conduisent à rapprocher les phénomènes observés dans l'un et l'autre cas.

Dans la précipitation du mercure, les précipités dont la composition diffère de celle de la constitution théorique $Hg/I_2, Cu_{en}$, sont obtenus lorsque la réaction a lieu à chaud en présence d'une quantité d'éthylènediamine insuffisante. Dans ce cas le précipité renferme, par rapport à la composition $Hg I_2, Cu_{en}$, une quantité d'iode trop faible, ainsi qu'une quantité de cuivre trop faible. La totalité du mercure étant dans le précipité, celui-ci contient évidemment tout le mercure mis en œuvre, de sorte que la proportion de mercure, dans ce précipité, est trop grande.

Si l'on augmente les doses de Cu_{en} mises en œuvre, la quantité d'iode précipité augmente, mais il en est de même si la quantité d'éthylènediamine est augmentée, sans que la quantité de cuivre le soit. Donc, dans l'un et l'autre cas, c'est l'augmentation de la concentration en éthylènediamine qui provoque l'augmentation de la quantité d'iode précipité.

En résumé, d'une part, les précipités dans lesquels la quantité d'iode combiné est trop faible se produisent lorsqu'il y a déficit en éthylènediamine, d'autre part, ces précipités présentent un déficit en cuivre, mais comportent une quantité de mercure théorique.

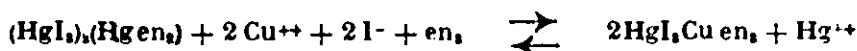
Augmenter la quantité d'éthylènediamine mise en œuvre, ou opérer à froid, revient à augmenter la concentration en cations Cu_{en}^{++} .

La diminution de la concentration du milieu en $(Cu_{en})^{++}$ entraîne une diminution du cuivre actif, donc une augmentation de la concentration relative en Hg^{++} . Tout se passe comme si le mercure prenait alors dans le précipité la place du cuivre, et comme si, par voie de conséquence, le composé formé renfermait moins d'iode : il se forme une certaine proportion d'un corps remplaçant $Hg I_2, Cu_{en}$, et dans lequel il existe moins de cuivre et d'iode.

On constate effectivement que les précipités sont alors de couleur moins accusée pour les fortes doses de mercure, pour lesquelles les essais indiquent un déficit en iode précipité.

C'est apparemment le complexe blanc $(Hg I_2)_2 (Hg_{en})$ décrit par G. Spacu et P. Spacu (2), qui est en cause. Cette substance ne demande en effet, pour sa formation, que 2 atomes d'iode pour un de mercure, au lieu des 4 atomes d'iode que réclame la précipitation de $Hg I_2, Cu_{en}$.

L'équilibre s'écrit alors sous la forme :



qui rend compte à la fois de l'influence de l'augmentation de la concentration en iode, ou en cuivre, tendant à déplacer l'équilibre de la gauche vers la droite et de l'influence de la concentration en mercure, qui tend à déplacer l'équilibre en sens inverse.

Ainsi, lorsqu'il y a déficit en $(\text{Cu en}_2)^{++}$, $(\text{Hg I})_2$, (Hg en_2) se forme au lieu de $\text{Hg I}_2 \cdot \text{Cu en}_2$, combinant une partie du mercure présent en un précipité qui ne contient pas la dose d'iode, ni celle de cuivre, que comporterait $\text{Hg I}_2 \cdot \text{Cu en}_2$.

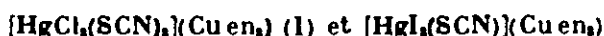
En opérant à l'ébullition, on a d'ailleurs pu pousser les doses de mercure introduit au delà de leur limite théorique, sans que l'iode rouge I_2 , Hg reste à l'état de précipité; pour ces doses de mercure, cependant supérieures à la quantité maximum que peut combiner le volume introduit de solution décimale d'iode à l'état d'ions $(\text{Hg I})_2^{--}$, on a encore trouvé, dans le milieu résultant de la séparation du complexe d'iodomercurate de cuivre et d'éthylènediamine, de l'iode libre, dont la quantité semble tendre vers une limite non nulle, à mesure que croissent les doses de mercure mises en œuvre.

La solubilité de $\text{Hg I}_2 \cdot \text{Cu en}_2$ ne saurait suffire à expliquer la présence en solution de telles quantités d'iode en excès; le produit de solubilité de l'iodomercurate de cuivre et d'éthylènediamine est en effet de $1.7 \cdot 10^{-4}$ selon Spacu et Margulescu (9). En outre, on ne constate pas la présence de mercure dans le filtrat.

La formation de $(\text{Hg I})_2 \cdot \text{Hg en}_2$ en revanche rend également compte de cette anomalie apparente. Lorsque les doses de mercure sont en excédent, où tendent à l'être, vis-à-vis de la quantité d'iode mise en œuvre, l'ion HgI_2^{--} n'existe plus seul en solution: puisque l'iode rouge formé dans ces conditions se dissout à la température de l'ébullition, l'hypothèse peut être faite qu'à côté l'ion $(\text{HgI})_2^{--}$ prédominant, apparaît l'anion $(\text{HgI})^-$, déjà signalé par Maricq (10), et mis en évidence par Spacu et Voicu (11) dans les ammines $(\text{Hg I}_2)\text{Cu Py}_2$ et $(\text{Hg I}_2)\text{Cu Py}$, dérivant du radical $(\text{Hg I}_2)\text{Cu}^*$.

Dans la précipitation du cuivre, c'est lorsque les quantités de cuivre mises en œuvre sont les plus faibles que les anomalies de composition du précipité sont le plus accusées. Le cuivre est précipité en totalité, mais les quantités d'iode et de mercure trouvées, de même que celles d'éthylènediamine, sont en excédent, par rapport à la quantité de cuivre existant dans le précipité, eu égard à la composition théorique $\text{Hg I}_2 \cdot \text{Cu en}_2$.

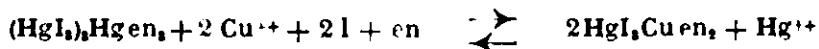
L'hypothèse de la formation de composés renfermant dans leur molécule des radicaux S C N^- est à rejeter. De tels corps :



ont bien été isolés par G. Spacu et P. Suciú (2); mais si de tels composés se formaient, l'ion S C N prenant dans leur molécule la place d'un ou deux atomes d'iode, on y trouverait moins d'iode combiné que pour $\text{Hg I}_2 \cdot \text{Cu en}_2$, ce qui n'est pas le cas. En outre, les précipités renfermeraient l'ion thiocyanique; or, la recherche de cet ion dans les précipités, a toujours conduit à des résultats négatifs.

L'explication du phénomène par l'hypothèse de la formation du composé $(\text{Hg I}_2) \cdot \text{Hg en}_2$ rend compte au contraire des faits observés.

Dans les essais contenant de faibles doses de sel cuivrique, la concentration en ions Cu^{++} étant limitée, et la concentration en ions Hg^{++} prépondérante, il se forme, en plus de $\text{Hg I}_2 \cdot \text{Cu en}_2$, qui s'empare du cuivre, de petites quantités de $(\text{Hg I}_2) \cdot \text{Hg en}_2$, lesquelles entraînent une précipitation supplémentaire de mercure, d'iode et d'éthylènediamine. Lorsque la concentration en cuivre vient à augmenter, l'équilibre :



tend au contraire à se déplacer dans le sens de la formation de $\text{Hg I}_2 \cdot \text{Cu en}_2$; de même lorsque la concentration en iode vient à augmenter.

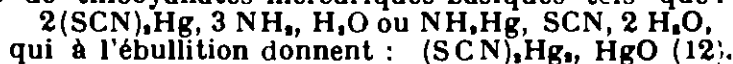
L'hypothèse de la précipitation surajoutée de $(\text{Hg I}_2) \cdot \text{Hg en}_2$ cadre également bien avec le fait que l'augmentation de la concentration en thiocyanate fait rétrograder la formation de ce composé.

La nature de la substance blanche observée par G. Spacu et G. Suciú dans le dosage gravimétrique du cuivre (5) se trouve ainsi confirmée.

Le corps jaune-brun se forme surtout dans les essais où la dose de cuivre est la

(*) Divers auteurs ont en outre indiqué un autre complexe du type $2 \text{HgI}_2 \cdot 3 \text{IK}$ ou $\text{I}_2 \cdot \text{Hg}_2 \cdot \text{K}_2$, dont l'existence pourrait être mise en cause, l'ion complexe correspondant présentant également un rapport Hg/I plus grand que celui des iodomercurates normaux $(\text{HgI})_2^{--}$ (12).

plus faible, et uniquement si l'on a employé le thiocyanate d'ammonium. Il ne se forme jamais en présence du thiocyanate de potassium. Il s'agit d'un mélange d'oxyde mercurique et de thiocyanates mercuriques basiques tels que :



qui à l'ébullition donnent : $(\text{SCN})_2\text{Hg}, \text{HgO}$ (12).

Conclusions. — Pour pouvoir être prise comme base de procédés de microdosage du cuivre ou du mercure, la formation de l'iodomercurate de cuivre et d'éthylènediamine doit se faire dans des conditions de technique rigoureuses.

D'une manière générale, elle doit avoir lieu à froid et non à l'ébullition.

La précipitation du mercure est quantitative et stoechiométrique, le précipité répondant à la formule théorique $\text{Hg I}_2 \cdot \text{Cu en}_2$, à la seule condition que les quantités de réactifs introduites soient en faible excès par rapport à la quantité de mercure à doser.

La précipitation du cuivre exige l'introduction, en plus des éléments constitutifs du composé $\text{Hg I}_2 \cdot \text{Cu en}_2$, à savoir l'éthylènediamine, l'iodure et l'iodomercurate de potassium, d'un thiocyanate qui inhibe la formation du composé $(\text{Hg I}_2) \cdot \text{Hg en}_2$, lequel augmenterait la teneur en iode du précipité.

Le thiocyanate employé doit être le sel de potassium, de préférence au sel d'ammonium, utilisé par les auteurs. Le sel d'ammonium provoque en effet la formation de précipités mercuri-ammoniés, inconvénient que ne présente pas le thiocyanate de potassium.

En l'occurrence d'un déficit en ions Cu en_2^{++} , le précipité obtenu dans la précipitation du mercure présente des teneurs en iode et en mercure inférieures aux quantités que laisse prévoir la formule théorique $\text{Hg I}_2 \cdot \text{Cu en}_2$; cette anomalie, qui apparaît pour de fortes doses de mercure, s'observe en particulier lorsque la réaction de formation du complexe a lieu à la température de l'ébullition.

Dans la précipitation du cuivre, inversement, se manifestent, par rapport à la formule théorique $\text{Hg I}_2 \cdot \text{Cu en}_2$, des excédents en iode et en mercure précipités, lorsque la dose de cuivre en essai est faible.

La formation du composé $(\text{HgI}_2) \cdot \text{Hg en}_2$ rend compte de ces anomalies dans l'un et l'autre cas.

Pour l'empêcher, dans la précipitation du cuivre, il suffit de mettre en œuvre des quantités de réactifs définies et respectant un rapport de :

$$\frac{(\text{SCN}^-)}{(\text{I}^-)} = \frac{1}{3} \text{ à } \frac{(\text{SCN}^-)}{(\text{I}^-)} \frac{1}{2}$$

(1) G. SPACU et G. SUCIU, *Bull. Soc. Sc. Cluj.*, 1930, 5, 1^{re} partie, 191. — (2) G. SPACU et P. SPACU, *Bull. Soc. Sc. Cluj.*, 1930, 5, 1^{re} partie, 387; 1931, p. 473. — (3) G. SPACU et G. SUCIU, *Bull. Soc. Sc. Cluj.*, 1929, 4, 1^{re} partie, 403; *ibid.*, 1929, p. 512; *Zeit. anal. Chem.*, 1929, 77, 334; *ibid.*, 1929, 78, 244. — (4) G. SPACU et G. SUCIU, *Zeit. anal. Chem.*, 1933, 92, 247. — (5) G. SPACU et G. SUCIU, *Bull. Soc. Sc. Cluj.*, 1929, 4, 1^{re} partie, 515; *Zeit. anal. Chem.*, 1929, 78, 329. — (6) BERNIER et PERRON, *Journ. Pharm. Chim.*, 1911, 8, (7), 242; 1911, 4, (7), 151. — (7) M. JEAN, *Bull. Soc. Chim. France*, 1931, 50, 1861; *Bull. Soc. Ph.*, Bordeaux, 1931, 41. — (8) C. MAHR, *Zeit. anal. Chem.*, 1936, 108, 241. — (9) G. SPACU et I. G. MARGULESCU, *Zeit. anal. Chem.*, 1934, 95, 109. — (10) MARICQ, *Ann. Soc. Roy. Sc. Méd. Nat.*, Bruxelles, 1931, t. 19. — (11) SPACU et VOICU, *Bull. Soc. Sc. Cluj.*, 1928, 4, 1^{re} partie, 42. — (12) *Traité Chimie minérale Pascal*, t. 8, p. 1036, 1038, 1068.

N° 91. — Méthode de dosage volumétrique de petites quantités de cuivre (2^e mémoire) ; par M. JEAN (18.1.45).

On décrit une méthode de dosage volumétrique de petites quantités de cuivre, fondée sur la précipitation de l'iodomercurate d'éthylènediamine et de cuivre et comportant le titrage iodométrique de l'iodure à l'état d'iodate.

L'ion cuivrique est précipité sous la forme du complexe $\text{Hg I}_2 \cdot \text{Cu en}_2$, en présence d'un excès d'iodure, par l'éthylènediamine et d'iodomercurate de potassium. Dans la liqueur mère, on dose l'ion I en excès : après son oxydation à l'état d'iodate, celui-ci libère, en milieu acide et en présence d'iodure, six atomes d'iode par molécule d'iodure mis initialement en œuvre.

Un atome de cuivre qui dissimule quatre atomes d'iode dans le complexe, est donc mesuré par 24 atomes d'iode dans le dosage iodométrique final.

J'ai montré (1) que les conditions de la précipitation quantitative de l'ion cuivrique à l'état du complexe, en présence d'un faible excès d'iodure compatible avec la méthode de dosage des iodures, sont les suivantes :

L'ion cuivrique étant précipité au moyen de l'éthylènediamine et de l'iodomercurate de potassium en présence de thiocyanate de potassium, le rapport des concentrations en ions thiocyanique et iode doit être :

$$\frac{(\text{SCN}^-)}{(\text{I}^-)} = \frac{1}{3} \text{ à } \frac{1}{2}$$

I. — PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Dosage des iodures. — Dans le liquide séparé du précipité du complexe se trouvent, avec l'iodure à doser, les ions *thiocyanique, mercurique et de l'éthylènediamine*. Le principe de la méthode de dosage des iodures qui doit être adaptée à ce milieu est le suivant (2) :

L'iodure est oxydé à l'état d'iodate au moyen d'eau bromée; l'excès de brome est réduit au stade du bromure par addition d'aldéhyde formique et de lessive d'hydroxyde de sodium. Le milieu alcalin résultant est acidifié par l'acide acétique, puis l'on ajoute un excès d'iodure de potassium qui libère l'iode. Celui-ci est dosé au moyen de la liqueur titrée de thiosulfate de sodium.

J'ai montré que diverses substances, parmi lesquelles les dérivés ammoniacaux, s'opposent à l'exactitude du procédé.

L'ion *thiocyanique* exerce une influence perturbatrice dans la méthode de dosage des iodures telle qu'elle est indiquée ci-dessus.

L'iodate est en effet réduit par le thiocyanate; en milieu acide faible (acide acétique), la réaction s'arrête à la libération de l'iode, alors qu'en milieu chlorhydrique, la réaction va jusqu'au stade du chlorure d'iode (3) :



De plus, l'iode libéré dans la phase finale du titrage, par réduction de l'iodate par l'iodure en milieu acide, oxyde le thiocyanate en sulfate et cyanure d'iode.

Pour ces raisons l'élimination de l'ion thiocyanique est nécessaire. Celle-ci est aisément obtenue par l'oxydation au moyen de l'hypobromite; les thiocyanates, en effet, sont oxydés par l'hypobromite en milieu alcalin :



Le dosage de l'iodure en présence de thiocyanate devient le suivant :

A la solution à doser (contenant l'iodure et le thiocyanate) est ajoutée l'eau bromée, puis l'on alcalinise par la soude : le thiocyanate est oxydé par l'hypobromite ainsi formé. L'hypobromite est réduit par le formol, puis l'on acidifie par l'acide acétique (*). Verser enfin la solution d'iodure qui libère l'iode et titrer celui-ci au moyen de liqueur titrée de thiosulfate.

Exemples. — 1° Diluer 25 cm³ de IK N/10 à 200 cm³. Prise d'essai : 50 cm³. Verser successivement : 35 cm³ d'eau bromée, 5 cm³ de formol (40 0/0); 5 cm³ de lessive de soude. Laisser réagir. Ajouter 10 cm³ d'acide acétique, puis 10 cm³ de solution d'iodure de potassium au cinquième. Titrer au moyen de la liqueur décimale de thiosulfate de sodium.

2° 25 cm³ de IK N/10 ont additionnées de 10 cm³ de SCNK N/10 et diluées à 200 cm³. Prise d'essai de 50 cm³. Ajouter 35 cm³ d'eau bromée, puis 5 cm³ de lessive d'hydroxyde de sodium. Laisser reposer un quart d'heure environ (**). Ajouter 5 cm³ de formol (40 0/0), laisser réagir. Verser 10 cm³ d'acide acétique, abandonner 5 minutes environ. Ajouter 10 cm³ de solution d'iodure de potassium au 1/5 et titrer à l'aide de la liqueur titrée de thiosulfate de sodium.

Les résultats de l'un et l'autre titrage sont identiques.

L'ion *mercurique* en présence d'iodure, perturbe le dosage de ce dernier. En effet, lorsque l'excès de brome est réduit par le formol en milieu alcalin, le mercure est réduit à l'état métallique. Celui-ci absorbe de l'iode lors du dosage final, en se dissolvant à l'état d'iodomercurate. La quantité d'iode réduite est d'ailleurs proportionnelle à la quantité de mercure libéré et celle-ci est, elle-même, proportionnelle à la quantité de cuivre à doser.

Il est aisé d'éviter la réduction du mercure; j'ai, en effet, montré qu'elle ne se fait bien que si l'alcalinité du milieu est au *minimum normale* (5); en outre, elle se fait lentement à froid et en milieu peu alcalin; on l'empêche donc en acidifiant le milieu par l'acide acétique dès que le brome a été réduit par le formol.

Exemples. — 1° 25 cm³ IK N/10 sont additionnées de 25 cm³ de Hg I₂K₂ N/10; on dilue à 200 cm³. Prise d'essai 25 cm³.

Ajouter : 35 cm³ d'eau bromée, puis 5 cm³ de formol. Diluer le milieu à 200 cm³ environ; verser goutte à goutte de la lessive de soude jusqu'à disparition de la coloration jaune du brome. Dans le milieu incolore, verser sans tarder 10 cm³ d'acide acétique. Après quelques minutes, ajouter 10 cm³ de solution d'iodure de potassium au 1/5. Titrer au moyen de la liqueur décimale de thiosulfate de sodium.

2° 25 cm³ IK N/10 sont additionnées de 25 cm³ Hg I₂K₂ N/10 et de 25 cm³ SCNK N/10, puis on dilue à 200 cm³. Prise d'essai : 25 cm³.

(*) Le bromate éventuellement formé dans la réaction du brome sur la soude n'est pas réduit par l'iodure avec libération d'iode, en milieu peu ionisé (acidité acétique diluée).

(**) Temps nécessaire pour l'oxydation du thiocyanate par l'hypobromite (4).

Ajouter 35 cm³ d'eau bromée, puis 5 cm³ de lessive d'hydroxyde de sodium. Laisser réagir 15 minutes. Diluer à 200 cm³ environ. Verser 5 cm³ de formol, agiter et, le liquide étant incolore, ajouter *sans larder* 10 cm³ d'acide acétique. Laisser reposer 5 minutes environ; verser 10 cm³ de solution d'iodure de potassium au 1/5. Titrer à l'aide de la liqueur de thiosulfate de sodium.

Les résultats de ces titrages sont identiques et se confondent avec les chiffres théoriques.

Influence de l'éthylènediamine. — La présence d'éthylènediamine, dans le milieu où l'iodure doit être dosé, entraîne des anomalies et des erreurs dans le titrage.

L'éthylènediamine donne, en effet, un dérivé de substitution bromé; dans le dosage de l'iodure en présence du chlorhydrate de la base, selon la méthode utilisable dans le cas de la présence de thiocyanate, il se forme, lors de l'alcalinisation sodique, en présence du brome, un précipité jaune du dérivé bromé de l'éthylènediamine; celui-ci est soluble dans un excès de soude, et il est d'ailleurs redissous par l'addition ultérieure de la formaldéhyde qui décolore le milieu; lors de l'acidification acétique, une petite quantité de brome est libérée (vraisemblablement par action des dérivés bromés de l'amine sur le bromure, l'iodate ni l'iodure n'intervenant dans cette réaction); ce brome disparaît ensuite du milieu qui se décolore et ce phénomène est donc sans importance sur le dosage de l'iodure.

Les dérivés bromés de l'éthylènediamine seule, traitée par la méthode de dosage de l'iodure, sont capables de libérer de petites quantités d'iode des iodures en milieu acétique. Par suite, la présence de cette base provoquerait, dans le dosage des iodures, des résultats légèrement erronés par excès si, en outre, la libération de l'iode dans la phase finale du dosage n'était rendue plus lente. Si, en effet, les affusions de la liqueur titrée de thiosulfate sont faites rapidement, il apparaît à nouveau de l'iode après le virage à l'incolore. Ce phénomène se manifeste jusqu'à ce que le volume versé de liqueur titrée de thiosulfate soit égal, ou légèrement supérieur, au chiffre théorique (indiqué par un titrage témoin exempt d'éthylènediamine); il est à rattacher à la formation de dérivés iodés, à partir des produits de bromuration de l'éthylènediamine. Si l'on ajoute en effet à un volume donné d'une solution d'iodate, additionnée d'éthylènediamine, de l'acide acétique, puis de l'iodure de potassium, et que l'on titre l'iode libéré, les chiffres trouvés sont identiques à ceux obtenus dans l'essai témoin exempt d'éthylènediamine. Il en est de même si l'on ajoute de l'éthylènediamine à de la liqueur d'iode, en milieu acétique. Inversement, on applique la méthode oxydimétrique à une solution d'éthylènediamine: 10 cm³ de liqueur décimale de cette base, préalablement neutralisés par l'acide chlorhydrique, sont successivement additionnés d'eau bromée, de formol et de soude; on acidifie par l'acide acétique; on verse alors un volume connu de la solution d'iodate et on libère l'iode par l'iodure de potassium. Le titrage par la liqueur titrée de thiosulfate présente les phénomènes de réoxydation par nouvelle apparition d'iode, et le volume de liqueur titrée versé est égal au volume théorique (donné par le titre de la solution d'iodate). Si l'on ajoute, en milieu acétique, non le mélange iodate-iodure, mais un volume connu de liqueur d'iode, les résultats trouvés sont erronés par défaut (par rapport au témoin du dosage de l'iode seule). Il apparaît donc que les dérivés bromés de l'éthylènediamine, et non la base elle-même, ont formé les dérivés iodés peu dissociés, ne réagissant avec l'iodate que lentement.

Tous ces phénomènes sont d'autant plus nets que la quantité d'éthylènediamine mise en œuvre est plus élevée.

L'élimination de l'éthylènediamine du milieu où sera dosé l'iodure est donc nécessaire.

Les acides silico-tungstique et phosphotungstique donnent avec l'éthylènediamine des complexes peu solubles (Bolland) (6). L'acide silicotungstique donne les précipitations de l'éthylènediamine les plus complètes dans les conditions suivantes:

Le milieu doit présenter une légère acidité (pH 6,5 à 5,5); afin de rendre la précipitation plus complète, un excès de réactif précipitant est ajouté sous la forme de silico-tungstate de sodium. L'acide silico-tungstique introduit ne gêne en rien le titrage ultérieur de l'iodure par la méthode oxydimétrique (*).

Résultats analytiques. — Les essais portent sur des milieux contenant de l'iodure de potassium, ou de l'iodomercurate avec un excès d'iodure.

1° 25 cm³ IK N/10 dilués à 200 cm³. Prise d'essai 50 cm³; dosage de l'iodure. Versé: 35 cm³ S₂O₈ Na₂ N/10.

2° 25 cm³ IK N/10 + 25 cm³ de solution d'acide silico-tungstique à 50 g/l. dilués à 200 cm³. Prise d'essai 50 cm³; dosage de l'iodure (méthode 1°). Même volume de liqueur S₂O₈ Na₂ N/10.

3° 25 cm³ IK N/10 + 25 cm³ en N/10 + 25 cm³ HONa N/10 + solution d'acide

(*) L'étude de la précipitation de l'éthylènediamine par les hétéropolyacides tungstiques fera l'objet d'une publication ultérieure.

silico tungstique à 50 g-l en quantité suffisante pour virage du bleu de bromothymol (pH 6 environ). Complété à 200 cm³. Prise d'essai: 50 cm³ de filtrat. Dosage de l'iodure (méthode 1). Même volume de liqueur S_2O_3Na , N/10.

4° 75 cm³ IK N/10 + 50 cm³ SCNK N/10 + 25 cm³ HgI_2K , N/10. Complété à 300 cm³. Prise d'essai 20 cm³. Titrage de l'iodure. Versé 40 cm³ S_2O_3Na , N/10.

5° 75 cm³ IK N/10 + 50 cm³ SCNK N/10 + 25 cm³ HgI_2K , N/10 + 50 cm³ en N/10. Complété à 300 cm³. Prise d'essai 20 cm³. Ajouté 10 cm³ de solution décimale de soude, puis de la solution d'acide silico-tungstique à 50 g-l en quantité suffisante pour obtenir une acidité de pH 5 à 6,5 (indicateur bleu de bromothymol). Filtrer, laver avec une solution diluée et neutre de silico-tungstate de sodium. Dosage de l'iodure, dans le liquide filtré et acidifié par l'acide chlorhydrique. Mêmes volumes versés de liqueur S_2O_3Na , N/10 en 4° et 5°.

II. — MICRODOSAGE DU CUIVRE.

Remarques préliminaires. — Les titrages sont faits au moyen de la liqueur de thiosulfate de sodium N/20 (dont 1 cm³ mesure 0,1325 mg de cuivre); selon les résultats des précédents essais (1), il ne devra pas en être employé plus de 13 cm³ pour le dosage du cuivre.

L'éthylènediamine est éliminée comme suit.

On détermine d'abord le volume de solution d'acide silicotungstique à 50 g-l nécessaire pour saturer 10 cm³ de liqueur décimale de soude et obtenir une acidité de pH 5,5 à 5 (titrage fait en présence de pourpre de bromocrésol, ou mieux, au potentiomètre); ce volume est pratiquement de 15 cm³.

Le liquide filtré du complexe iodomercurate d'éthylènediamine et de cuivre est additionné de 10 cm³ de solution décimale de soude et du volume précédemment déterminé de solution d'acide silico-tungstique; la précipitation de l'éthylènediamine est ainsi réalisée grâce à l'excès de silico-tungstate de sodium et à l'acidité convenable (pH 5,5 à 6 environ).

Le précipité de silico-tungstate de l'amine peut être filtré et lavé au moyen d'une liqueur de lavage diluée de silico-tungstate de sodium (pH 5,5 à 6). Il est préférable de compléter le milieu de la précipitation à un volume donné, et de prélever une partie aliquote du filtrat; ainsi sont évitées les erreurs dues aux lavages et à l'éventuelle redissolution de petites quantités d'éthylènediamine par solubilisation ou par hydrolyse du complexe silico-tungstique. L'on peut encore évaporer à sec, en présence de 5 cm³ de solution au dixième de soude, le liquide de filtration du complexe HgI_2Cu , et porter à l'étuve, afin de volatiliser l'éthylènediamine; ce procédé est long et expose à des erreurs.

Réactifs particuliers. — 1° Liqueur d'éthylènediamine environ N/20 (étalonnée par rapport à l'acide sulfurique N/10 en présence du rouge de méthyle).

2° La liqueur iodomercurique: 1 g de chlorure mercurique et 10 g d'iodure de potassium par litre.

3° Solution d'acide silico-tungstique à 50 g par litre, titrée par rapport à 10 cm³ de liqueur décimale de soude en présence de pourpre de bromocrésol, ou mieux, au potentiomètre. Noter le volume nécessaire à l'obtention d'une solution de silico-tungstate de sodium de pH 5 environ (15 cm³ environ).

4° Eau bromée: 10 cm³ de brome et 20 g de bromure de potassium par litre.

5° Solution de formaldéhyde à 400 g par litre.

Mode opératoire. — La solution de cuivre à doser ($Cu < 2,5$ mg) à l'état de sulfate ou de chlorure (non de nitrate) est évaporée au bain-marie (bêcher 50 ou 100 cm³).

Précipitation du cuivre. — Dissoudre par 5 cm³ d'eau. Ajoutez 5 cm³ de liqueur d'éthylènediamine N/20 (1), 5 cm³ de liqueur de thiocyanate de potassium N/20 enfin 10 cm³ du réactif iodomercurique (2). Le volume total du liquide est ainsi amené à 25 cm³ exactement. Après précipitation, laisser reposer deux heures au moins (le bêcher étant couvert). Filtrer (*).

Élimination de l'éthylènediamine. — Du filtrat, prélever 20 cm³ (que l'on reçoit dans un ballon jaugé de 50-55). Ajouter 10 cm³ de solution décimale de soude, puis le volume précédemment déterminé de solution d'acide silico-tungstique à 50 g-l (3) (soit 15 cm³). Compléter à 55 cm³, laisser déposer (au moins deux heures).

Titrage. — Prélever 50 cm³ du filtrat (que l'on reçoit dans un Erlenmeyer de 250). Ajouter: 25 cm³ d'eau bromée (4), agiter; 2,5 cm³ de lessive de soude (1,33); agiter, laisser reposer 15 minutes environ, ajouter 50 cm³ d'eau environ, puis 5 cm³ de formol (5). Agiter. Après décoloration totale, ajouter *sans tarder* 10 cm³ d'acide acétique crist. Laisser reposer 5 à 10 minutes. Verser 10 cm³ de solution d'iodure de potassium au 1/10.

(*) L'on peut également compléter le volume des liquides à 55 cm³ et prélever 50 cm³ du liquide filtré.

Titrer au moyen de la liqueur N/20 de thiosulfate de sodium) en présence d'empois d'amidon). Soit n cm³ versés.

Titrage de la liqueur iodo-mercurelle. — On détermine d'autre part, le titre de la liqueur iodo-mercurelle (2) à l'aide d'une prise d'essai de 10 cm³ que l'on traite comme indiqué ci-dessus (titrage). Soit N' cm³ versés de liqueur de thiosulfate de sodium N/20; ce volume corrigé pour tenir compte des dilutions devient :

$$N = \frac{N' \times 20 \times 50}{25 \times 55}$$

Calcul. — Cuivre mesuré :

$$\frac{N-n \times 0,1325 \times 25 \times 55}{20 \times 50} = 0,1822 (N-n) \text{ mg}$$

Remarque. — Si l'on a lavé le précipité du silico-tungstate de l'amine (sans faire la dilution à 55-60 cm³) ou si l'on a chassé l'éthylènediamine par évaporation, le titrage gagne légèrement en sensibilité, le coefficient devenant 0,1656.

Le tableau suivant indique quelques exemples de dosage.

Cu mis en œuvre mg	Volume de $S_2O_8Na_2N/20$ versé cm ³	N-n trouvé cm ³	N-n théorique cm ³	Cu trouvé mg
0	N = 44,8			
0,0795	n = 44,4	0,4	0,44	0,0729
0,149	44	0,8	0,87	0,1458
0,318	43,1	1,7	1,75	0,3097
0,3975	42,6	2,2	2,18	0,4008
0,477	42,2	2,6	2,62	0,4737
0,636	41,3	3,5	3,49	0,6377
0,954	38,8	6	5,94	1,0932
1,113	38,6	6,2	6,11	1,1296
1,1925	38,2	6,6	6,55	1,1202
1,272	37,8	7	6,97	1,275
1,431	36,9	7,9	7,85	1,439
1,51	36,4	8,4	8,23	1,530
1,59	35,9	8,75	8,73	1,594

(1) JEAN, *Bull. Soc. Chim. France*, 1945, 12, 000. — (2) JEAN, *Bull. Soc. Chim. France*, 1931, 50, 1861 *Bull. Soc. Ph., Bordeaux*, 1931, 41. — (3) JAMIESON, LEVY et WILLS, *Jour. Am. Chem. Soc.*, 1908, 80, 760; H. HOPE et M. ROSS, *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)*, 1934, 6, 317. — (4) J. GOLSE, *Bull. Soc. Chim. France*, 1930, 47, 655. — (5) JEAN, *Bull. Soc. Chim. France*, 1930, 48, 1016; *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, 1929, p. 233. — (6) BOLLAND, *Monatsh.*, 1908, 39, 965.

N° 92. — Méthode de dosage volumétrique de petites quantités de mercure; par M. JEAN (18.1.45).

On décrit une méthode de dosage volumétrique de petites quantités de mercure, fondée sur la précipitation de l'iodomercurate de cuivre et d'éthylènediamine, et comportant le titrage iodométrique de l'iodure de l'état d'iodate.

Principe de la méthode. — L'ion mercurique, amené à l'état d'iodomercurate, est précipité sous la forme du complexe HgI_2Cu en, au moyen de l'éthylènediamine et des ions cuivriques. Dans la liqueur mère, est déterminé l'iode I^- en excès : celui-ci, étant oxydé à l'état d'iodate libre en milieu acide et en présence d'iodure six atomes d'iode par molécule d'iodure initiale.

Un atome de mercure, se combinant à 4 atomes d'iode, est donc mesuré par 24 atomes d'iode dans le dosage final.

Il a été établi (1) que la précipitation du mercure, à l'état d'iodomercurate d'éthylènediamine et de cuivre, est régulière et quantitative, si les quantités de réactifs introduites sont en faible excès par rapport à la quantité de mercure à doser. En particulier, la concentration en éthylènediamine doit dépasser la limite théorique minimum et la précipitation se faire de préférence à froid.

Dosage des iodures. — Dans le liquide séparé du précipité de l'iodomercurate complexe se trouvent, avec l'iodure à doser, les ions cuivriques et l'éthylènediamine introduits en excès. La méthode de dosage des iodures que j'ai indiquée précédemment doit être appliquée à ce milieu (2).

L'influence de l'éthylènediamine sur le dosage des iodures a déjà été étudiée d'autre part (3).

Influence du cuivre. — Appliquée en présence de sels cuivriques, la méthode d'oxydation au moyen du brome conduit à un titrage impraticable; lorsque l'iodate

Ormé est réduit par l'iodure de potassium en milieu acétique, la réaction de l'iodure sur le sel cuivrique : $3 I^- + Cu^{++} \rightarrow I_2 + CuI$, est inhibée et il n'apparaît pas, ou il n'apparaît que très peu d'iodure cuivreux.

Lors du dosage par la liqueur de thiosulfate, après décoloration du bleu de *Farndon*, le milieu ne tarde pas à bleuir à nouveau, en même temps qu'apparaît le l'iodure cuivreux, et ces phénomènes successifs se poursuivent lentement jusqu'à ce que la totalité du cuivre soit précipitée sous forme d'iodure cuivreux.

Si à une solution cuivrique sont ajoutés le formol et la soude, puis l'acide acétique et l'iodure alcalin, il apparaît de l'iode libre, mais pas ou peu de précipité d'iodure cuivreux. Cet iode étant saturé par le thiosulfate, il se libère à nouveau de l'iode en même temps que se développe la précipitation de l'iodure cuivreux. L'aldéhyde formique seul, dans le milieu cuivrique, traité par l'iodure alcalin en milieu acétique, ne gêne d'ailleurs aucunement le dosage. B. Park (4) a observé ces phénomènes d'inhibition de la réaction des iodures et des sels cuivriques en milieu acétique; il les attribue à une diminution de vitesse de cette réaction, liée à une diminution de la concentration en ions-hydrogène et de l'activité ou de l'ionisation des ions cuivriques, en rapport avec la présence de sels nuisibles. L'on sait également (Traube, Walker et Dover) (5) que la réduction des sels cuivriques par l'iodure se fait mal en milieu dilué et que la précipitation de l'iodure est lente; la réaction est une réaction d'équilibre, l'iode libéré s'opposant à la dissociation de l'iodure cuivrique.

En résumé dans le titrage de l'iodate en présence du sel cuivrique, celui-ci libère lentement de l'iode, faussant ainsi le dosage de l'iodate par excès et le rendant impraticable.

Lorsque l'on élimine l'éthylènediamine par les acides silico- ou phospho-tungstiques, le cuivre est, en majeure partie, précipité en même temps que la base, sous forme de silico ou phospho-tungstate complexe d'éthylènediamine et de cuivre.

La précipitation a lieu en milieu légèrement acide (pH 5,5 à 6) et un excès de réactif précipitant est ajouté sous forme de sel de sodium de l'hétéropolyacide, tout comme pour la précipitation de l'éthylènediamine seule (*) (3).

L'effet nuisible des petites quantités de sel cuivrique, qui peuvent avoir échappé à la précipitation avec l'éthylènediamine, est annihilé en introduisant, dans le milieu où sera titré l'iode, du pyrophosphate de sodium. Kolthoff et Cremer (6), Kapur et Verna (7) ont en effet montré que ce sel empêche la réaction de l'iodure sur le sel cuivrique, en complexant ce dernier; et qu'alors les iodates peuvent être titrés en présence de l'ion cuivrique sans que celui-ci réagisse avec l'iodure.

Microdosage du mercure. — Les titrages sont faits au moyen de la liqueur de thiosulfate de sodium N/20; 1 cm³ de cette liqueur mesure $1/2.400 = 0,4166$ mg de mercure. Les quantités d'iodure, d'éthylènediamine et de cuivre à mettre en œuvre doivent être telles que chacun de ces réactifs soit en léger excès théorique; les doses de cuivre et d'éthylènediamine peuvent et doivent être en assez large excès (1).

On détermine tout d'abord le volume de solution d'acide silicotungstique à 50 g/l nécessaire pour saturer 10 cm³ de liqueur décimale de soude; ce volume est pratiquement de 15 cm³.

Réactifs particuliers. — Liqueur d'iodure de potassium N/20, étalonée par la méthode d'oxydation au brome (2).

Solution décimale d'éthylènediamine et de cuivre (1).

Solution d'acide silico-tungstène 50 g/l (3).

Eau bromée et solute de formol à 400 g/l (3).

Mode opératoire. — La solution de mercure à doser ($Hg < 20$ mg) à l'état de sulfate ou de chlorure (non de nitrate) est évaporée à douce température (sur le bain-marie).

Précipitation de mercure. — Dissoudre par 5 cm³ d'eau. Ajouter 10 cm³ de liqueur N/20 d'iodure de potassium et 10 cm³ du réactif décimale Cu en. Le volume total du liquide est ainsi amené à 25 cm³ exactement. Laisser reposer deux heures au moins (le bûcher étant couvert). Filtrer (**).

Élimination de l'éthylènediamine et du cuivre. — Du filtrat, prélever 20 cm³ (que l'on reçoit dans un ballon jaugé de 50-55 cm³). Ajouter 10 cm³ de solution décimale de soude, puis le volume précédemment déterminé de la solution d'acide silico-tungstique à 50 g/l (soit 15 cm³). Compléter à 55 cm³, laisser déposer (au moins deux heures).

Titrage. — Prélever 50 cm³ du filtrat (que l'on reçoit dans un Erlenmeyer de 250). Ajouter 25 cm³ d'eau bromée; agiter; ajouter 5 cm³ de formol, puis 2,5 cm³ de lessive de soude. Agiter.

Après décoloration totale, ajouter 10 cm³ d'acide acétique, 10 cm³ de solution

(*) L'étude des complexes des hétéropolyacides avec les bases organiques et divers ions métalliques sera publiée ultérieurement.

(**) L'on peut également compléter le volume des liquides à 55 cm³ et prélever 50 cm³ du filtrat.

de pyrophosphate de sodium à 100 g/l et 10 cm³ de solution d'iodure de potassium au dixième.

Titrer au moyen de la liqueur N/20 de thiosulfate de sodium (en présence d'empois d'amidon). Soit n cm³ versés.

Titration de la liqueur N/20 d'iodure de potassium. — On détermine d'autre part le titre exact de la liqueur d'iodure alcalin à l'aide d'une prise d'essai de 10 cm³. Soit N' cm³ versés de liqueur de thiosulfate de sodium N/20; ce volume corrigé

pour tenir compte des dilutions devient $N = N' \frac{20 \times 50}{25 \times 55}$.

Calcul. — Mercure mesuré :

$$\frac{(N-n) \times 0,4166 \times 25 \times 55}{20 \times 50} = 0,5728 (N-n) \text{ mg}$$

Le tableau suivant indique quelques exemples de dosages (dans lesquels les volumes de la liqueur de précipitation de HgI, Cu en, sont complétés à 55 cm³, dont on a prélevé 50 cm³ pour le dosage Hg = 0,5041 (N-n) mg).

Hg mis en œuvre cm ³	Volume de S ₂ Na ₂ N/20 versé cm]	N-n trouvé cm]	N-n théorique cm]	Hy trouvé mg
0	N = 45,55			
2,952	n = 39,55	6	5,85	8,024
5,904	33,55	12	11,9	6,049
8,856	28	17,55	17,55	8,856
11,808	22	23,55	23,4	11,87
14,760	16	29,55	29,3	14,9
17,712	10,2	35,35	35,15	17,8

(1) M. JEAN, *Bull. Soc. Chim. France* 1945, 12, 000. — (2) M. JEAN, *Bull. Soc. Chim. France*, 1931, 50, 1861; *Bull. Soc. Ph., Bordeaux*, 1931, p. 41. — (3) M. JEAN, *Bull. Soc. Chim. France*, 1945, 12, 000. — (4) B. PARK, *Ind. Eng. Chem. (An. Ed.)*, 1931, 3, 77. — (5) P. PASCAL, *Traité de chimie minérale*, Masson, Ed., Paris, t. 8, p. 406. — (6) S. H. KOLTHOFF et C. J. CREMER, *Pharm. Weckblad*, 1921, 58, 1620-1624. — (7) P. L. KAPUR et M. R. VERNA, *Ind. Eng. Chem. (An. Ed.)*, 1941, 13, 338.

N° 93. — Sur l'isomérisie de sels; par MM. Jean LECOMTE et Clément DUVAL (9.2.45).

Les sels de cobaltipentamines du type $X_2[CoY(NH_3)_5]$ doivent, d'après la théorie de Werner, se présenter sous une forme plane ou spatiale unique. Cependant, on sait, depuis Jørgensen (1) que dans le cas où Y est égal à NO₂, on peut préparer à côté du chlorure xanthocobaltique jaune :



un autre chlorure de teinte rouge, appelé chlorure isoxanthocobaltique ou nitrito-cobaltique.

Ce chlorure constitue l'unique représentant de sa série; quand on essaie de préparer ses dérivés par les doubles décompositions classiques, on aboutit constamment aux sels xanthocobaltiques.

Précisons encore, pour comprendre la suite de cet exposé, que le chlorure isoxantho est moins soluble dans l'eau que son isomère, qu'il réagit aisément sous l'action de l'acide chlorhydrique pour dégager des vapeurs rutilantes, à froid, alors que le chlorure xantho reste inaltéré dans les mêmes conditions. Avec l'ion II^{+} , il apparaît une coloration rouge dans le cas du chlorure isoxantho seulement. Les spectres d'absorption des deux sels dans l'eau, sont identiques dans le visible et l'ultraviolet, d'après Piutti (2), ce qui s'explique ordinairement par une facile hydrolyse du chlorure isoxantho avec isomérisation rapide, cependant, suivant d'autres auteurs (3), il existe, dans les mêmes conditions, une différence notable entre les spectres ultraviolets de ces deux sels.

Il n'est pas rare de rencontrer, en chimie organique, des dérivés isomères renfermant le groupement NO₂. Le cas le plus simple se présente avec le nitroéthane et le nitrite d'éthyle. C'est pourquoi Jørgensen (1) avait émis l'idée que les sels xantho renferment le groupement NO₂ vrai et s'écrivent $X_2[CoNO_2(NH_3)_5]$ tandis que les sels isoxantho (ou plus exactement le sel isoxantho) se traduisent par $X_2[CoONO(NH_3)_5]$.

Partageant cette manière de voir, Werner (3) désigna sous le nom de *Salzisierung*

isomérisation de sels) ce cas spécial de structure qui constitue cependant, à notre avis, une entorse à la théorie de ce savant.

Comme nous connaissons maintenant les fréquences des maxima d'absorption infrarouge des deux groupements NO_2 et ONO , nous nous sommes proposés de vérifier l'exactitude des attributions faites par Jørgensen.

Pour le groupement nitro, il existe deux bandes entre $6,5$ et $7,5 \mu$ environ (vibrations de valence symétrique et antisymétrique) et une seule pour le groupement isonitro vers 6μ (vibration de valence $\text{N} = \text{O}$). Le premier, considéré comme un modèle moléculaire angulaire à 3 masses vibrantes, possède une vibration de déformation entre 1 et 2μ , alors que le deuxième ne donne lieu à rien d'analogue (8).

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Nous avons préparé les deux chlorures « isomères » par les procédés classiques de Jørgensen (1 et 4). Remarquons que les deux méthodes de préparation utilisent du chlorure purpurécobaltique, du nitrite de sodium et un grand excès d'acide chlorhydrique. Nous avons eu aussi en mains des échantillons de chlorure xanthocobaltique dont la teinte était brun-jaune ou jaune-chamois.

Les spectres de Debye et Scherrer des deux « isomères », réalisés dans les mêmes conditions avec la raie $\text{K}\alpha$ du cuivre sont rigoureusement identiques. Ils montrent quatre anneaux respectivement de même diamètre. Les spectres d'absorption infrarouges ont été obtenus par la méthode habituelle des poudres à l'aide de 2 spectromètres, l'un à 2 prismes de sel gemme de 30° fonctionnant entre 7 et 15μ et maintes fois décrit (5), l'autre avec prisme de fluorine de 60° explorant la zone de 3 à 8μ , qui sera étudié dans une publication ultérieure.

Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous, où nous avons mentionné simultanément les fréquences des maxima d'absorption du chlorure purpurécobaltique, d'un chlorure xanthocobaltique impur, chamois et du nitrite xanthocobaltique $(\text{ONO})_2[\text{CoNO}_2(\text{NH}_3)_4]$, ce dernier, préparé par la méthode de l'un de nous (6).

TABLEAU DES FRÉQUENCES

Chlorure xanthocobaltique (jaune clair) ..	1538 (F) 6,50	1465 (F) 6,82				842 (F) 11,87	818 (aF) cm^{-1} 12,22 μ
Chlorure xanthocobaltique (chamois)	1545 (F) 6,47	1431 (m) 6,99	1309 (F) 7,63	1042 (m) 9,59		841 (F) 11,87	826 (F) cm^{-1} 12,12 μ
Chlorure isoxanthocobaltique (rouge)	1567 (F) 6,46	1426 (m) 7,01	1308 (aF) 7,64	1052 (F) 9,50		846 (F) 11,82	cm^{-1} μ
Chlorure purpurécobaltique	1562 (F) 6,40		1305 (F) 7,66		1094 (f) 9,13	839 (F) 11,91	cm^{-1} μ
Nitrite xanthocobaltique	1528 6,54	1426 (m) 7,01	1314 (F) 7,61	1076 (F) 9,29		843 (f) 11,86	811 (F) cm^{-1} 12,32 μ
Attribution	NO_2 et NH_3	NO_2	NH_3	O-NO	?	NO_2 et complexe (ou NO_2 et NH_3 ?)	

L'examen de ce tableau montre :

1° Que les maxima d'absorption des chlorures xantho et isoxantho se trouvent sensiblement aux mêmes positions;

2° Que les spectres accusent tous deux la présence du groupement NO_2 et non celle du groupement ONO ;

3° Que le chlorure isoxanthocobaltique présente à $7,65 \mu$ une bande forte apparaissant aussi chez les variétés impures de chlorure xanthocobaltique mais absente chez la variété jaune claire. Cette bande est attribuée au chlorure purpurécobaltique;

4° Qu'il apparaît à $9,59 \mu$ pour le chlorure xantho, et d'une façon plus intense à $9,50 \mu$ pour le chlorure isoxanthocobaltique une bande probablement due au nitrite xanthocobaltique ($9,29 \mu$);

5° Que tous les spectres possèdent des maxima dans la région de $6,5$, $7,65$ et vers 12μ ; nous verrons, dans un travail ultérieur, qu'ils se retrouvent avec toutes les cobaltipentamines.

(*) Grâce à l'obligeance de M. Jean Wyart, professeur à la Sorbonne, et de son assistant M. Salagnac, que nous sommes heureux de remercier.

Autant que l'on peut penser avoir opéré sur des produits bien définis, ces résultats expérimentaux nous conduisent aux conclusions suivantes :

Le chlorure isoxanthocobaltique n'existe pas comme corps défini et, par suite, l'isomérisie de sels n'a pas droit de mention. Le chlorure xanthocobaltique (et le nitrite) possèdent la forme nitro vraie. Le chlorure isoxantho est un mélange de chlorure xantho, de chlorure purpuréo et de nitrite xanthocobaltique. Ces deux derniers sels sont en trop faible proportion pour changer les résultats d'analyse chimique et pour modifier les interstices de la maille cristalline et les diagrammes de poudre apparaissent identiques. Comme le chlorure purpuréocobaltique donne aussi une coloration rouge avec le nitrate de thallium monovalent, il est facile d'imaginer que cette coloration est produite, non pas par le chlorure isoxantho mais par son impureté. On comprend pourquoi, par doubles décompositions, on aboutit toujours aux sels xantho puisqu'on part du chlorure xantho lui-même. Les nitrites dégagent, on le sait, des vapeurs rutilantes à froid avec l'acide chlorhydrique; or, l'une des impuretés du chlorure isoxantho est un nitrite qui subit, en réalité, la décomposition. Ainsi s'explique la différence de stabilité.

Comme le chlorure purpuréocobaltique est peu soluble dans l'eau, sa présence diminue la solubilité du chlorure xantho dans le chlorure isoxantho; on peut se demander ce que valent les mesures de conductibilité effectuées par Werner et Miolati (7) sur la solution d'un mélange de trois corps.

On comprend aussi pourquoi les spectres d'absorption ultraviolette des solutions aqueuses des deux chlorures coïncident. Les impuretés, qui ont d'ailleurs des bandes dans la même région, ne troubleraient pas les spectres, même si elles étaient en plus grande quantité. Lorsque les spectres ultraviolets en solution aqueuse se montrent différents, on peut toujours se demander si, à l'insu de l'expérimentateur, une proportion très faible d'un produit étranger n'a pas conduit à modifier les résultats. (On rappelle la sensibilité extraordinaire de la méthode ultraviolette pour déceler certains corps.) La même difficulté n'est pas à exclure avec les spectres infrarouges, mais ceux-ci présentent, dans le cas actuel, l'avantage sur l'ultraviolet d'inscrire automatiquement sur l'enregistrement des bandes attribuables à des groupements déterminés.

Le chlorure isoxantho ne se laisse pas recristalliser. Il donne, dans l'eau, du chlorure xantho, ce qui le débarrasse de ses impuretés. Il est difficile de savoir si le chlorure purpuréocobaltique, entraîné au cours de la préparation par suite de l'action de l'acide chlorhydrique, est en cristaux mixtes avec le chlorure xanthocobaltique. Le premier est orthorhombique-bipyramidal et le second monoclinique. La proportion de chlorure purpuréocobaltique doit atteindre 1 à 5 0/0 d'après l'examen de nos spectres et l'on peut se demander pourquoi sa présence a échappé à des chimistes aussi avertis que Jörgensen et Werner. Nous sommes convaincus, une fois de plus, de l'utilité, de la simplicité et de la sensibilité de la méthode infrarouge pour tenter d'expliquer les anomalies de structure rencontrées en chimie minérale et en chimie organique.

Nous prions M. J. Cabannes, directeur du Laboratoire des Recherches physiques à la Sorbonne, d'accepter nos remerciements pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

- (1) S. M. JÖRGENSEN, *Zeitsch. anorg. Chem.*, 1894, **5**, 169-172; 1899, **10**, 149. — (2) A. PIUTTI, *Ber.*, 1912, **45**, 1832. — (3) A. WERNER, *Ber.*, 1907, **40**, 765, et *Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie*, 3^e édition, p. 338. — (4) S. M. JÖRGENSEN, *Zeitsch. anorg. Chem.*, 1898, **17**, 463. — (5) J. LECOMTE, *Comptes rendus*, 1933, **196**, 1001; J. LECOMTE et P. LAMBERT, *Comptes rendus*, 1929, **189**, 155; *Ann. Phys.*, 1932, **18**, 331 et 1938, **10**, 503; *Public. sci. et tec. Ministère de l'air*, n° 34 (1933) et n° 142 (1939). — (6) Cl. DUVAL, *Thèse*, Paris, 1927, p. 30. — (7) A. WERNER et A. MIOLATI, *Zeitsch. phys. Chem.*, 1894, **14**, 512. — (8) D. MASSIGNON, *Diplôme d'études supérieures*, n° 766, Paris, 1940; J. P. MATHIEU et D. MASSIGNON, *Ann. Phys.*, 1941, **16**, 5; Cl. DUVAL et J. LECOMTE et M^{me} F. DOUVILLÉ, *Ann. Phys.*, 1942, **17**, 5; J. LECOMTE (mesures inédites). — (9) M^{me} CHATELET et CHATELET, *Bull. Soc. Chim.*, 1945, **12**, 13.

(Sorbonne, Laboratoire des Recherches physiques.)

N° 94. — La polymérisation thermique des huiles siccatives. Étude des produits de saponification et d'éthanololyse des standolies d'huile de lin; par G. CHAMPETIER et J. PETIT (28.5.45).

Le traitement thermique des huiles siccatives provoque la polymérisation des triglycérides mixtes contenus dans ces huiles par union des radicaux polyéniques appartenant à des molécules différentes. Cette polymérisation s'effectue conformément à la théorie de Kappelmeier par le mécanisme de synthèse de Diels-Alder à la suite d'une isomérisation amenant les doubles liaisons en positions conjuguées. Ce point de vue se trouve confirmé par l'étude des produits de saponification et d'éthanololyse des huiles traitées thermiquement et en particulier par la mise en évidence de cycles aromatiques assurant la liaison des chaînes latérales des glycérides. L'huile polymérisée renferme, suivant les conditions du traitement thermique, une proportion plus ou moins importante de macromolécules à réseau tridimensionnel.

Il est bien connu que le traitement thermique des huiles siccatives en général et de l'huile de lin en particulier, effectué en atmosphère inerte ou sous vide, s'accompagne de modifications importantes des propriétés chimiques et physiques de ces huiles. On observe un accroissement de la viscosité, de la densité, de l'indice de réfraction, en même temps qu'une diminution de l'indice d'iode; par contre, l'indice de saponification demeure pratiquement inchangé. Les qualités techniques de l'huile subissent une amélioration importante et l'industrie des peintures et vernis utilise les huiles siccatives cuites dans les conditions précédentes sous le nom de « *standolies* ».

De nombreuses théories (1) ont été proposées pour rendre compte des phénomènes de cuisson des huiles siccatives, sans que la plupart d'entre elles aient reçu l'appui de l'expérience. L'hypothèse la plus probable, à laquelle se rallient presque tous les auteurs, consiste à admettre une polymérisation des triglycérides mixtes formant l'huile, sous l'action de la chaleur. Cette polymérisation résulterait de l'union des radicaux acides polyéniques des divers glycérides (2).

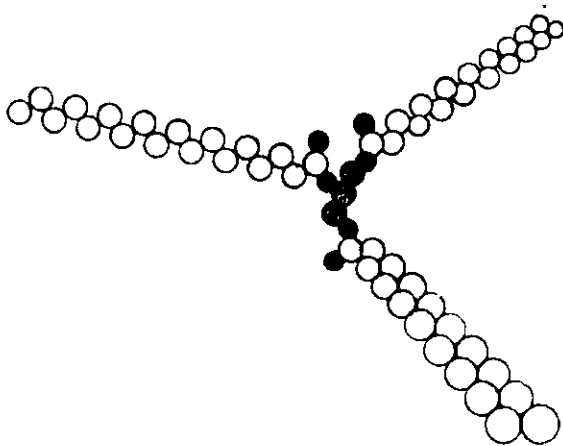
Constitution des huiles siccatives.

Nous rappellerons sommairement que les huiles siccatives, c'est-à-dire les huiles qui jouissent de la propriété caractéristique de former, lorsqu'elles sont exposées à l'air et en couche mince, une pellicule solide et dure, bien adhérente au support sur lequel elles sont déposées, se divisent en deux grands groupes principaux :

a) Les huiles du *groupe de l'huile de lin* constituées de triglycérides mixtes formés essentiellement à partir des *acides stéarique* (saturé), *oléique* (monoéthylénique) *linoléique* (diéthylénique) et *linoléique* (triéthylénique). Dans les acides linoléique, et linoléique les doubles liaisons éthyléniques sont séparées par un groupement CH_2 ;

b) Les huiles du *groupe des huiles de bois de Chine* renferment principalement, parmi les acides combinés dans les triglycérides, de l'acide *éléostéarique* dont les trois doubles liaisons sont en position conjuguée.

La structure d'une molécule de triglycéride est représentée par la figure 1. Il paraît vraisemblable que les trois chaînes d'acides gras prennent une disposition d'équilibre symétrique et forment entre elles, en projection, un angle de 120° , en s'étagant dans l'espace dans trois plans correspondant aux trois atomes de carbone du reste glycéryl. Chaque substituant est environ sept fois plus long que le noyau glycérique, et de ce fait, la molécule d'un triglycéride peut être comparée, en première approximation, à une étoile à trois branches allongées. Ce modèle est indispensable pour comprendre le mécanisme de la polymérisation thermique des huiles siccatives.

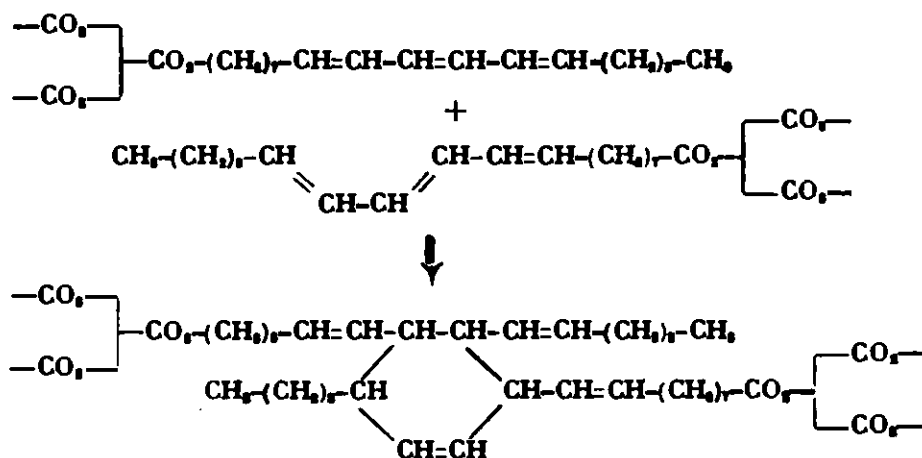


Théorie de Kappelmeier (2).

La théorie de la polymérisation thermique des huiles siccatives qui paraît la plus probable a été exposée, en 1933, par Kappelmeier, envisageant plus spécialement le cas de l'huile de bois de Chine. Elle présente le mérite de rapprocher ce phénomène de nombreux cas de condensation particuliers aux corps à doubles liaisons conjuguées mettant en œuvre la synthèse diénique de Diels et Alder.

Dans le cas de la polymérisation de l'huile de bois de Chine, chaque radical éléostéarique d'une molécule de glycéride renferme deux systèmes de doubles liaisons conjuguées et serait capable de réagir sur un radical éléostéarique d'une autre molécule de glycéride, dont une double liaison se trouverait activée.

Il n'est d'ailleurs pas possible de prévoir si la liaison médiane est la plus active ou si cette propriété appartient à l'une des deux autres liaisons qui l'encadrent.



Cette hypothèse, très séduisante, convient parfaitement au cas des huiles de bois de Chine, par suite de la présence des glycérides éléostéariques, mais elle se heurte à des difficultés d'application pour les huiles de lin et analogues dont les glycérides ne renferment pas de systèmes de doubles liaisons conjuguées. Il faut alors admettre nécessairement une isomérisation préalable des chaînes polyéniques des glycérides linoléiques et linoléniques amenant leurs systèmes de doubles liaisons en positions conjuguées. Néanmoins, Jordan, ainsi que Bradley ont adopté ce point de vue, et la théorie de Kappelmeier paraît actuellement la plus satisfaisante pour expliquer la polymérisation thermique de toutes les huiles siccatives.

Toutefois, ainsi que le fait remarquer Hilditch (3), aucune preuve expérimentale n'a été apportée à cette théorie. Il était donc intéressant de reprendre la question et d'étudier la constitution des produits de saponification et d'éthanolysé des standolies afin de justifier expérimentalement, d'une part l'union des molécules de triglycérides par l'intermédiaire de leurs radicaux polyéniques et, d'autre part, si possible, la formation de cycles hexacarbonés résultant d'un processus de synthèse diénique (4).

Traitement thermique de l'huile de lin (4).

L'huile de lin utilisée (*) pour tous les essais répondait aux caractéristiques suivantes : D_4^{20} : 0,9282; n_D^{20} : 1,4808; viscosité : $\eta_{sp} = 0,457$ poises.

Indice d'iode (Wijs modifié par Hoffmann et Green) (5) : $I_2 = 185$; indice d'acide (**): $I_a = 4,5$; indice de saponification : $I_s = 189$.

L'huile était chauffée au moyen d'un four électrique réglable dans un récipient cylindrique en verre, muni à sa partie supérieure de deux ajutages latéraux à robinets permettant de faire le vide ou d'assurer la circulation d'un gaz inerte (gaz carbonique ou azote) et d'une tubulure centrale portant un thermomètre dont le réservoir était immergé dans l'huile. Chaque traitement a porté sur une quantité d'huile de 200 cm³.

Dans les expériences effectuées sous courant de gaz inerte, à la pression atmosphérique, la température était stabilisée à 295° pendant une durée de 4 à 7 heures et le refroidissement de l'huile était effectué sous atmosphère inerte. Pendant toute la durée du traitement thermique, on observe un entraînement par le courant gazeux de produits volatils acides ainsi que la formation de gaz carbonique et une odeur d'acroléine indiquant une décomposition partielle de l'huile de lin. Les standolies obtenues par ce procédé ont une acidité libre supérieure à celle de l'huile initiale ($I_a = 11,3$; durée de chauffage : 7 h.). L'huile standolisée présente une couleur plus foncée que l'huile crue.

Par contre, dans les expériences effectuées également à 295°, mais sous vide partiel (4 mm de mercure), on élimine presque complètement les produits acides de décomposition et l'on n'observe plus qu'un accroissement très faible de l'acidité libre de la standolie ($I_a = 5$; durée de chauffage : 4 h.). Il est même possible en opérant sous le même vide partiel, mais avec une rentrée d'azote, d'obtenir finalement un indice d'acide bien inférieur à celui de l'huile de départ ($I_a = 2,2$; durée de chauffage : 4 h.). La teinte de la standolie est beaucoup plus pâle que celle de l'huile crue et l'on évite même la floculation des mucilages.

(*) Par suite des circonstances dues à l'état de guerre, il n'a pas été possible d'opérer sur une huile d'origine connue.

(**) Nombre de mg de HOK nécessaires pour neutraliser 1 g d'huile.

Les huiles de lin traitées thermiquement sous vide présentent, par rapport aux huiles traitées dans les mêmes conditions mais sous la pression ordinaire, une viscosité bien supérieure. En prolongeant le chauffage à 295° au delà de 4 heures on observe un commencement de gélification.

Sous vide, la gélification complète se produit en 4 h. 30 m. à la température de 310°, en 1 heure à 340° et en une demi-heure à 360°. Parallèlement, la proportion d'huile décomposée augmente considérablement et atteint 8,4 0/0 à 340° et 20,8 0/0 à 360°.

Les essais ultérieurs de saponification et d'éthanololyse ont porté sur des huiles standolisées de diverses viscosités, obtenues sous la pression atmosphérique ou sous vide. Les conclusions que l'on peut en tirer sont identiques, même s'il s'agit d'huiles complètement gélifiées. Seule, diffère donc la proportion de glycérides polymérisés.

Saponification des huiles de lin standolisées (6).

La saponification des huiles de lin standolisées a été réalisée par ébullition avec un excès de potasse alcoolique N/2 en agitant mécaniquement. Les sels formés dans ces conditions sont solubles et la réaction est complète en peu de temps. Après refroidissement, la masse acidifiée par un excès d'acide sulfurique environ N/2 est diluée par une grande quantité d'eau qui provoque la précipitation des acides des standolies et la dissolution du sulfate de potassium.

Les acides sont décantés et lavés plusieurs fois par agitation avec de l'eau bouillante (*). Ils sont ensuite séchés sur sulfate de sodium calciné ou mieux, en solution éthérée, sur chlorure de calcium. Les acides des standolies se présentent sous forme d'un liquide brun, plus ou moins visqueux suivant le degré de cuisson de l'huile et laissent déposer avec le temps une certaine quantité d'acide stéarique cristallisé.

L'ensemble des acides provenant de la saponification des huiles standolisées a été fractionné par distillation sous pression réduite (2 mm de mercure) avec rentrée d'azote pour empêcher tout phénomène d'oxydation et en chauffant au bain d'huile à 240° pour éviter toute surchauffe qui provoquerait leur décomposition partielle. On sépare ainsi une fraction distillable et il reste un résidu visqueux représentant de 15 0/0 (huile standolisée, 3 h. 1/2 à 295°) à 65 0/0 (huile gélifiée à 360°) de la masse mise en œuvre (**). Des résultats identiques sont obtenus par entraînement à la vapeur d'eau surchauffée.

a) *Fraction distillable.* — Elle est constituée principalement par les monoacides normaux de l'huile de lin provenant de la saponification des radicaux acides des glycérides ayant échappé à la polymérisation thermique. Elle contient également une faible quantité d'acides inférieurs résultant de la décomposition thermique de l'huile. Cette fraction (Eb.: 212°-214°) se prend en masse par refroidissement; par essorage, on peut séparer de l'acide stéarique (F. 69°). La partie liquide est formée d'acides gras éthyléniques, d'indice d'iode supérieur à 100, d'autant plus élevé que la standolisation a été moins poussée. Il s'agit donc d'un mélange d'acides présentant un degré d'insaturation moyen supérieur à celui de l'acide oléique et formé vraisemblablement de cet acide et des acides linoléique et linolénique.

Une étude plus poussée de cette fraction distillable n'a pas été effectuée, car elle présente tous les caractères des acides gras non polymérisés extraits par saponification de l'huile de lin crue;

b) *Fraction indistillable.* — Elle est constituée par un mélange de diacides provenant de la saponification de la partie polymérisée de l'huile de lin et résultant de la soudure des radicaux linoléiques et linoléniques des glycérides.

Il s'agit bien, en effet, d'acides, solubles avec effervescence dans une solution de carbonate de sodium et reprécipitables par acidification. Toutefois, la mesure de leur indice d'acide soulève quelques difficultés d'interprétation. Mesuré par le

(*) Les eaux de précipitation et de lavages des acides des standolies doivent contenir en dissolution le glycérol provenant de la saponification des triglycérides. Dans quelques essais nous avons recherché et dosé ce glycérol. A cet effet, après saponification de l'huile standolisée et acidification par SO_4H_2 , le sulfate de potassium précipité a été séparé de la solution alcoolique des acides sur filtre en verre fritté et soigneusement lavé à l'alcool. La solution alcoolique a été diluée par une forte quantité d'eau et les acides lavés plusieurs fois. La solution hydro-alcoolique après évaporation de l'eau et de l'alcool donne un résidu liquide entièrement distillable sous vide (Eb.: 169°) et présentant tous les caractères du glycérol ($n_D^{20} = 1,4732$). La quantité de glycérol recueillie correspond à la totalité de celle qui était présente à l'état combiné dans l'huile initiale (trouvé: 9,3; 9,5; 9,4; théorie: 10,2 0/0). La polymérisation thermique de l'huile de lin ne s'effectue donc certainement pas par l'intermédiaire du radical glycéryle des triglycérides.

(**) L'huile non traitée thermiquement donne dans les mêmes conditions un résidu indistillable inférieur à 2 0/0.

procédé habituel, il varie de $I_a = 195$ pour les produits les moins visqueux à $I_a = 137$ pour ceux presque solides, isolés à température plus élevée ou par chauffage plus prolongé. Mais si l'on effectue la détermination de l'indice d'acide par une technique analogue à celle d'un indice de saponification, on trouve une valeur constante $I'_a = 195$ pour tous les produits d'indice d'acide $I_a > 170$. Pour les produits d'indice d'acide compris entre 137 et 170, l'indice I'_a est toujours supérieur à I_a , quoique inférieur à 195. Ces variations s'expliquent par une anhydri-sation partielle des diacides au cours de la distillation permettant leur isolement, et, même, par une certaine décarboxylation, d'autant plus marquée que la température est plus élevée.

Indiquons immédiatement, par anticipation, que l'on fait disparaître ces anomalies, en substituant à la saponification de l'huile de lin, une éthanolyse. Les acides préparés à partir des esters indistillables ainsi obtenus ont un indice d'acide normal I_a , voisin de 195, quelles que soient les conditions opératoires. Inversement, en estérifiant les acides indistillables de la saponification par de l'alcool éthylique renfermant 3 0/0 de ClH , on retrouve des esters analogues aux esters de l'éthanolyse. Leur masse moléculaire déterminée par cryoscopie dans le benzène est égale, en moyenne, à 600; ce qui correspond, pour les acides, à 544. La comparaison de cette valeur de la masse moléculaire des acides indistillables avec la valeur de leur indice d'acide conduit à leur attribuer deux fonctions acide.

Ces diacides renferment, en outre, des fonctions éthyléniques; ils fixent le brome et décolorent le permanganate dilué. Leur indice d'iode varie suivant les échantillons entre 98 et 105, ce qui correspond à 2,3 à 2,4 doubles liaisons par molécule.

L'ensemble de ces résultats conduit à envisager la fraction acide indistillable comme formée d'un mélange de dimères simples ou mixtes des acides linoléique et linoléique.

Ethanolyse des huiles de lin standolisées (7).

Pour compléter et confirmer les résultats précédents nous avons effectué l'éthanolyse d'huiles de lin standolisées dans des conditions variées. Les résultats sont qualitativement les mêmes que précédemment, quel que soit le degré de standolisation.

L'éthanolyse a été effectuée en traitant l'huile standolisée, à l'ébullition durant 24 à 40 h., par cinq fois son poids d'alcool absolu renfermant 3 0/0 d'acide chlorhydrique gazeux, en présence d'un demi-volume d'éther anhydre pour favoriser la dissolution. Dans ces conditions, l'alcoolyse est totale, même pour des huiles complètement gélifiées. Après réaction, le solvant est chassé en majeure partie, les esters sont lavés plusieurs fois à l'eau bouillante jusqu'à disparition de l'acidité, puis séchés et soumis à la distillation sous vide avec rentrée d'azote, en opérant au bain d'huile à 240° pour éviter toute décomposition.

On sépare ainsi une fraction distillable et un résidu indistillable. Des résultats comparables sont obtenus en opérant le fractionnement par entraînement à la vapeur d'eau.

a) *Fraction distillable.* — Elle est constituée par les esters éthyliques des acides gras normaux de l'huile de lin, provenant des radicaux acides des glycérides ayant échappé à la polymérisation thermique.

Cette fraction (Eb_4 : 185° - 187°) a un indice d'iode variable, d'autant plus élevé que la fraction est plus importante, c'est-à-dire l'huile initiale moins standolisée. L'indice de saponification est à peu près constant et voisin de 180. Par saponification, on sépare de l'acide stéarique (F . 69°) et un mélange d'acides oléique, linoléique et linoléique d'autant moins riche en acides polyéniques que le degré de standolisation est plus élevé. Ces résultats confirment ceux de la saponification directe de l'huile de lin standolisée;

b) *Fraction indistillable.* — Elle est formée d'un mélange de diesters éthyliques des dimères simples ou mixtes des acides linoléique et linoléique provenant des glycérides polymérisés de l'huile de lin standolisée.

Il s'agit bien, en effet, de diesters éthyliques car il est facile de caractériser l'alcool éthylique résultant de leur saponification aqueuse. Leur indice de saponification est en moyenne de 181. Leur masse moléculaire, déterminée par cryoscopie dans le benzène, donne des valeurs comprises entre 587 et 612, c'est-à-dire sensiblement double des masses moléculaires des esters éthyliques des monoacides normaux de l'huile de lin crue. Ce sont donc bien des diesters. Leur nature éthylénique est montrée par la fixation du brome et la décoloration d'une solution diluée de permanganate de potassium. Leur indice d'iode est compris entre 96 et 100, ce qui correspond à un nombre moyen de doubles liaisons compris entre 2,2 et 2,4.

Ces résultats confirment également ceux de la saponification directe des huiles standolisées. D'ailleurs, la saponification des diesters indistillables donne les mêmes diacides indistillables que précédemment.

Constitution des diacides et des diesters indistillables.

a) *Transformation des diesters indistillables en hydrocarbures éthyliques distillables* (8). — 75 g de diesters ont été traités pendant 24 h. par une molécule de C_2H_5MgBr . La masse pâteuse obtenue est décomposée par l'eau glacée chlorhydrique à 10 0/0. La solution des carbinols est lavée à l'eau, séchée sur SO_4Na_2 , puis l'éther est chassé au bain-marie. On obtient ainsi un liquide brun visqueux qui est ensuite soumis à la distillation sous pression réduite (3 mm de mercure) en atmosphère d'azote. Il se produit au cours de la distillation un départ d'eau et l'on obtient un mélange de carbures entièrement distillables qui, rectifié, peut être séparé en deux fractions : 15 0/0 passent sous 3 mm entre 60° et 275°; 85 0/0 distillent entre 275° et 305°, avec maximum à 300°.

La fraction lourde (n_D^{20} : 1,4990) a une masse moléculaire moyenne de 607, déterminée par cryoscopie dans le benzène. (On remarquera que la masse moléculaire du carbure dérivant de la soudure de deux radicaux linoléiques est 604.) Leur indice d'iode est 133.

Ces carbures se différencient nettement de ceux obtenus par le même procédé à partir des monoesters éthyliques préparés par éthanolyse de l'huile de lin crue et qui distillent entièrement entre 183°-185° sous 4 mm (n_D^{20} : 1,4702);

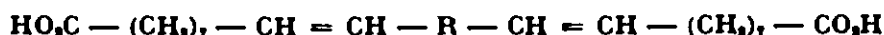
b) *Ozonisation des diesters et des diacides*. — Les résultats sont comparables dans les deux cas. L'ozonisation est effectuée en solution dans le chloroforme pour les diesters, en solution dans l'acide acétique cristallisable pour les diacides. Le solvant est ensuite chassé sous vide à 25° et les ozonides sont décomposés, par un gros excès d'eau à l'ébullition, dans un appareil distillatoire dont le ballon récepteur est plongé dans la glace et réuni à un laveur à eau de baryte. On n'observe qu'un très léger dégagement de gaz carbonique, donnant un précipité ténu de CO_2Ba , au début de l'opération de décomposition. Il ne se dégage plus ensuite de CO_2 . On ne recueille qu'une quantité négligeable de distillat aldéhydique ne renfermant ni propanal, ni hexanal. Il est donc probable que les diesters et les diacides ne contiennent ni groupement $=CH-CH_2-CH=$ (qui donne généralement CO_2 à l'ozonolyse), ni groupement $CH_2-CH_2-CH=$ (générateur de propanal). Le résidu non entraînable à la vapeur représente la quasi-totalité des produits obtenus par ozonolyse. C'est un mélange d'aldéhydes lourds et d'aldéhydo-acides, ou d'aldéhydo-esters, non séparables. Il a été oxydé par l'oxyde d'argent ou par le permanganate de potassium en milieu alcalin. Les acides formés ont été estérifiés par l'alcool éthylique contenant 3 0/0 de ClH et les esters rectifiés sous pression réduite. Le distillat obtenu est formé d'azélate de diéthyle (E_b : 148°,7; $E_{b,10}$: 175°) qui saponifié, donne de l'acide azélaïque, F. 104° (indiqué 106°). Équivalent de neutralisation observé : 587 (calculé pour l'acide azélaïque : 595).

Certains des diacides contiennent donc certainement le groupement :



et les diesters correspondants, le même groupement estérifié par l'alcool éthylique.

En résumé, certains des diacides résultant de la saponification des glycérides polymérisés de l'huile de lin standolisée sont de la forme :



c) *Oxydation des diacides. Recherche du noyau aromatique*. — Les meilleurs résultats ont été obtenus en effectuant l'oxydation des diacides indistillables par le permanganate de potassium en milieu acétonique.

100 g de diacides sont mis en solution dans 500 cm³ d'acétone; le permanganate est ajouté par fractions de 20 g en agitant fortement, d'abord à froid, ensuite à la température du bain-marie, et en attendant pour effectuer chaque nouvelle addition que la fraction précédente soit complètement décolorée. L'oxydation complète nécessite 120 g de permanganate de potassium. L'acétone est alors séparée par filtration et le résidu solide est lavé à l'acétone jusqu'à ce que l'acétone de lavage passe incolore.

La solution acétonique est décolorée par l'anhydride sulfureux et distillée; elle ne contient aucun autre corps organique que l'acétone.

La masse solide, issue de l'oxydation et séparée par la filtration précédente, est traitée par l'eau bouillante en agitant; les oxydes de manganèse sont séparés par filtration et lavés. La solution aqueuse obtenue, acidifiée par SO_4H_2 , libère les acides organiques formés au cours de l'oxydation permanganique; ils forment une masse brune qui est épuisée à l'éther. L'éther est ensuite chassé au bain-marie.

Les acides ainsi récupérés, estérifiés par l'alcool éthylique et distillés donnent, à côté d'un résidu indistillable, de l'azélate d'éthyle qui, saponifié, fournit de l'acide azélaïque (F. 105°) en confirmant le résultat de l'ozonolyse.

Le résidu indistillable a été saponifié, puis réoxydé par le permanganate de potassium en solution alcaline aqueuse; les acides formés ont été à nouveau séparés, comme il a été indiqué ci-dessus :

1° Une partie de ces acides (10 g) a été décarboxylée par la chaux sodée. On obtient 4,2 cm³ d'un liquide qui a été fractionné par entraînement à la vapeur. On sépare ainsi 0,5 cm³ d'un liquide mobile, légèrement jaune qui a été nitré à basse température. Le dérivé nitré obtenu a une odeur qui rappelle le nitrotoluène. Il a été réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique et l'amine formée a été diazotée, puis copulée avec le β -naphtol. Il précipite un colorant rouge sang, soluble dans l'alcool butylique. Il paraît donc certain qu'une partie des carbures issus de la décarboxylation des acides renferme un noyau aromatique;

2° Une deuxième partie des acides issus de l'oxydation permanganique a été estérifiée par l'alcool éthylique, et les esters distillés. On sépare trois fractions et un résidu important: la première fraction, peu importante, est surtout formée de butyrate d'éthyle; la seconde, la plus importante, contient principalement du caproate d'éthyle; la troisième, faible, renferme du caprylate d'éthyle.

Les produits de polymérisation de l'huile de lin renferment donc les groupements saturés $\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_n-$, $\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_n-$ et $\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_n-$, les deux premiers pouvant dériver du troisième.

Le résidu (42 g) a été soumis à une nouvelle oxydation à 80° par le permanganate de potassium en milieu alcalin. Après séparation et lavage des oxydes de manganèse, on obtient une solution aqueuse incolore qui, acidifiée par SO_3H_2 , donne un abondant dégagement de gaz carbonique. La solution est alors épuisée à l'éther. La solution étherée est évaporée et on obtient une faible cristallisation, dans la masse, d'un acide présentant les caractères de l'acide phthalique. Ces aiguilles, chauffées avec du résorcinol et du chlorure de zinc, donnent la coloration verte intense et caractéristique de la fluorescéine. Ainsi se trouve à nouveau justifiée la présence d'un cycle aromatique.

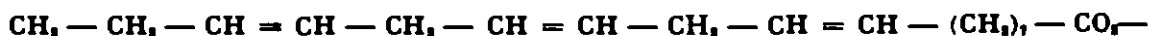
D'ailleurs, la formation de la fluorescéine peut être directement observée sur les acides issus de la saponification des standolies. Il suffit de chauffer une petite quantité de ces acides avec de l'acide sulfurique concentré. Il se produit ainsi une oxydation partielle avec dégagement d'anhydride sulfureux. La masse obtenue, chauffée avec le résorcinol, diluée avec de l'eau et alcalinisée par la soude, donne une solution de couleur rouge foncé qui, diluée fortement par l'eau, fournit immédiatement la fluorescence verte intense, caractéristique de la fluorescéine (*).

Comme conclusion, on peut déduire de cet ensemble de résultats que la saponification des huiles de lin standolisées donne, à côté d'une certaine quantité de monoacides normaux de l'huile de lin, des diacides, dont certains comportent un cycle aromatique.

Mécanisme de la polymérisation thermique de l'huile de lin.

Bien que, dans les diacides issus de la saponification des huiles de lin standolisées, la présence d'un cycle aromatique n'ait été mise en évidence que qualitativement, son identification justifie la théorie de Kappelmeier et de Bradley: la polymérisation des triglycérides mixtes de l'huile de lin s'effectue par le mécanisme d'une synthèse diénique permettant l'union des radicaux polyéniques des glycérides par un cycle hexacarboné (**).

Toutefois, comme les radicaux linoléique et linolénique ne possèdent pas de systèmes de doubles liaisons conjuguées, une isomérisation préalable, consistant en un déplacement des doubles liaisons, est nécessaire et doit se produire sous l'action de la chaleur. Mais les possibilités structurales sont nombreuses. On peut aisément remarquer que le radical linoléique $\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}_2-$ peut donner deux isomères à doubles liaisons conjuguées, et le radical linolénique:



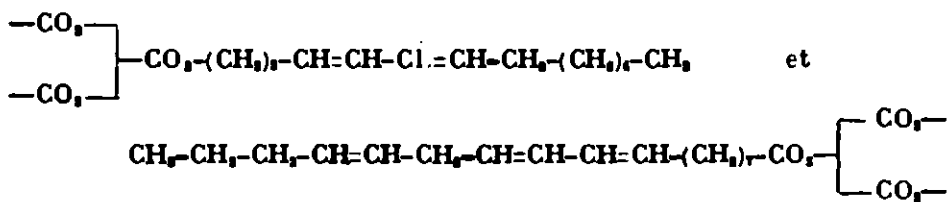
en peut former 9, dont 3 contiennent deux systèmes conjugués. Il est malheureusement impossible de prévoir quels sont les isomères qui prennent naissance, ni quels sont les plus actifs dans la polymérisation.

A titre d'exemple, et arbitrairement, nous pouvons imaginer de la manière suivante la combinaison d'une chaîne linoléique et d'une chaîne linolénique.

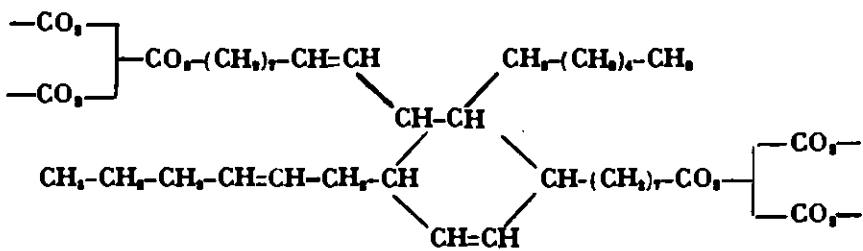
a) Isomérisation préalable des chaînes linoléique et linolénique donnant des systèmes de doubles liaisons conjugués tels que:

(*) La même réaction effectuée à blanc avec le résorcinol ne donne qu'une très faible fluorescence.

(**) L'isomérisation de l'acide linolénique en une variété d'acide éléostéarique a été réalisée par Moore (11) en utilisant l'action de la potasse alcoolique.

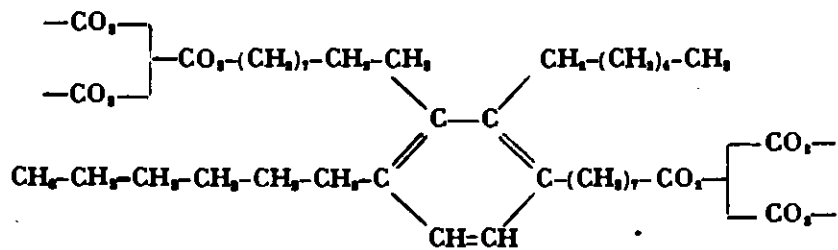


b) Union de ces deux chaînes par la réaction de Diels-Alder.



La saponification fournira un diacide qui, par ozonolyse, donnera en particulier de l'acide azélaïque CO₂H-(CH₂)₇-CO₂H;

c) Dans certains cas, déshydrogénation du cycle hexénique au profit des chaînes latérales, comme Kuhn et Deutsch (9) en ont montré la possibilité, ce qui donnerait, dans le cas précédent, en admettant que cette nouvelle isomérisation soit réalisable :



dont l'oxydation totale donnera, en particulier, de l'acide caprolque CH₃-(CH₂)₇-CO₂H

Cette dernière réaction d'isomérisation ne doit d'ailleurs pas être générale et le cycle hexénique doit subsister dans le plus grand nombre de produits dimérisés, ce qui explique le faible rendement observé en produits benzéniques, dans les réactions d'identification.

Quoi qu'il en soit, il paraît certain que l'union des chaînes linoléique et linolé-nique des triglycérides s'effectue suivant des possibilités structurales diverses, ce qui explique que les diacides obtenus par saponification, ou les diesters obtenus par éthanolyse, soient des mélanges très complexes.

Si l'on se reporte à la composition moyenne des acides estérifiant la glycérine dans l'huile de lin et qui varie dans les limites suivantes (10) :

Acide stéarique	9 à 12	0/0
— oléique	8 à 17	—
— linoléique	33 à 42	—
— linolé-nique.....	36 à 42	— environ

on remarquera que la probabilité de présence des triglycérides mixtes renfermant trois chaînes polyéniques (linoléique et linolé-nique) est très grande, tandis que celle des triglycérides ne renfermant que des chaînes saturées ou monoéthyléniques est très faible.

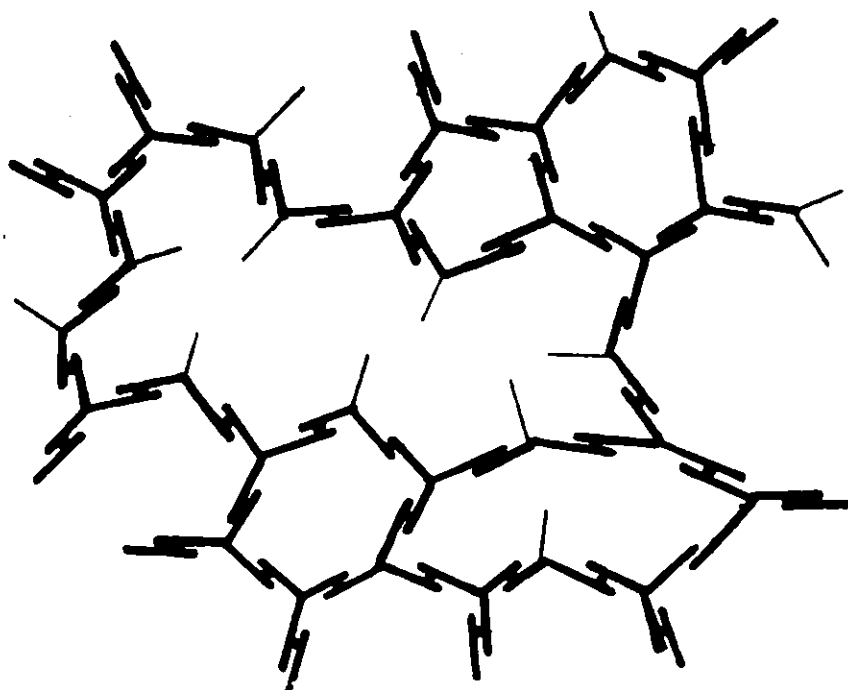
En admettant comme composition moyenne des acides de l'huile de lin :

Acide stéarique	9	0/0
— oléique	11	—
— linoléique	38	—
— linolé-nique.....	42	—

on peut calculer les proportions suivantes des principaux triglycérides :

Triglycéride à 3 chaînes polyéniques.....	51,2	0/0
— 2 —	38,4	0/0
— 1 —	9,6	—
— sans —	0,8	—

Les glycérides ne renfermant que des chaînes stéariques et oléiques ne sont pas susceptibles de subir la polymérisation thermique.



— chaînes linoléiques ou linoléniques.

— chaînes oléiques ou stéariques.

Par contre, les glycérides dont les trois chaînes sont linoléiques ou linoléniques pourront s'unir par le mécanisme indiqué précédemment. Chaque molécule de glycéride est capable de se lier à 3 autres molécules et la réaction se développant de proche en proche, le produit de la polymérisation thermique sera une macromolécule tridimensionnelle.

La présence des glycérides contenant seulement une ou deux chaînes linoléique ou linoléniques apporte cependant une perturbation dans la formation du réseau macromoléculaire. Un glycéride ne renfermant que deux chaînes polyéniques ne peut s'unir qu'à deux molécules voisines. La formation du réseau macromoléculaire tridimensionnel ne se trouve cependant pas gênée, mais le chaînon correspondant présentera une chaîne oléique ou stéarique libre. Par contre, l'introduction dans le polymère d'un glycéride ne comportant qu'une chaîne polyénique arrêtera le développement du réseau macromoléculaire, les deux chaînes stéarique et oléique n'étant plus susceptible d'entrer en réaction.

Comme nous l'avons vu précédemment, le degré de standolisation d'une huile de lin est fonction de la température et de la durée de chauffage, ainsi qu'il ressort de la proportion de diacides ou de diesters obtenus lors de la saponification ou de l'éthanololyse. Il est toutefois difficile de préciser si, dans une huile partiellement polymérisée, on se trouve en présence de macromolécules ayant atteint une très grande dimension, mélangées à des glycérides non polymérisés, ou bien si la polymérisation a porté sur l'ensemble des glycérides polymérisables, sans que les polymères formés aient atteint un grand développement. Dans le premier cas, l'accroissement du degré de polymérisation résulterait de la création de nouvelles macromolécules; dans le second cas, il correspondrait à un accroissement du degré de polymérisation par union de molécules moins condensées. Cette question ne pourrait être résolue qu'en fractionnant les standolies et en déterminant les masses moléculaires moyennes des diverses fractions.

Il est enfin à noter que le mécanisme de la polymérisation thermique des huiles de lin est tout à fait comparable à celui qui a été envisagé pour expliquer la siccativité (12). Dans ce cas, le séchage de l'huile correspondrait également à la formation de macromolécules tridimensionnelles à la suite d'un phénomène d'autoxy-polymérisation au cours duquel les chaînes linoléique et linoléniue des glycérides s'uniraient par des cycles dioxaniques ou dioxiniques, après avoir fixé de l'oxygène.

Conclusion. — La polymérisation thermique de l'huile de lin et, d'une manière générale, la standolisation de toutes les huiles siccatives entre donc dans le cadre général de la formation des composés macromoléculaires. Elle donne naissance à des produits hautement polymérisés à réseau tridimensionnel dont le motif structural est la molécule de triglycéride mixte. Dans le cas des huiles du groupe de l'huile de lin, elle nécessite une isomérisation préalable des chaînes polyéniques

amenant leurs liaisons éthyléniques en positions conjuguées et permettant leur union par le processus de la synthèse diénique. Dans le cas des huiles de bois de Chine et analogues (huile de ricin déshydratée) les doubles liaisons se trouvant en position conjuguée, l'isomérisation préalable n'a pas à se produire, et l'on comprend que ces huiles se polymérisent thermiquement avec beaucoup plus de facilité et puissent, si l'on n'y prend garde, se gélifier complètement et brusquement par simple chauffage à partir de 280° à la pression ordinaire.

Ce travail a été effectué grâce aux subventions du Comité d'Organisation des Peintures et Vernis et du Centre national de la Recherche scientifique.

(1) J. MORRELL, *J. Soc. Chem. Ind.*, 1915, **34**, 140; FAHRION, *Chem. Umschau*, 1917, **24**, 144; SALWAY, *J. Soc. Chem. Ind.*, 1920, **39**, 324 T; WOLFF, *Angew. Chem.*, 1924, **87**, 729; JORDAN, *J. Soc. Chem. Ind.*, 1934, **53**, 1 T; KURZ, *Angew. Chem.*, 1935, **40**, 235; PALENI, *Chimica e Industria*, 1940, **22**, 5. — (2) KAPPELMEIER, *Farben Ztg.*, 1933, **38**, 1018; CUTTER et JORDAN, *J. Oil Col. Chem. Ass.*, 1935, **18**, 5; SCHEIBER, *Farbe und Lack*, 1936, 315; BLOM, *J. Oil Col. Chem. Ass.*, 1937, **20**, 193; STEGER et VAN LOON, *Bec. Trav. Chim., Pays-Bas*, 1935, **54**, 595; WATERMAN et VAN DER HULST, Thèse Delft, 1934, p. 95. — BRADLEY, *Ind. Eng. Chem.*, 1938, **30**, 1087; BRADLEY et JOHNSTON, *Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 802; BRADLEY et PFANN, *Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 694; BRADLEY et RICHARSON, *Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 963. — (3) HILDITCH, *Oil and Col. Trades J.*, 1936, **39**, 714. — (4) On trouvera les développements expérimentaux et une bibliographie détaillée dans le travail de M. Jean PETIT, *Recherches sur le traitement thermique de l'huile de lin et la standolisation*. Thèse d'ingénieur-docteur, Paris, 1945. — (5) HOPMANN et GLEN, *Oil and Soap*, 1939, **16**, 236. — (6) G. CHAMPETIER et J. PETIT, *Compte rendu Ac. Sc. Séance du 23 mai 1945*. — (7) J. PETIT, *Compte rendu Acad. Sciences*, séance du 4 juin 1945. — (8) BARBOT, Thèse, Paris, 1937. — (9) KUHN et DEUTSCH, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 1932, **65**, 43. — (10) WOODWARD, *Analyst*, 1939, **84**, 265. — (11) MOORE, *Biochem. J.*, 1937, **31**, 138. — (12) BLOM, *Peint. Pigm. Vern.*, 1936, **18**, 156. Voir BRADLEY (2).

(Laboratoire de Recherches sur les Peintures et Vernis.
Institut de Chimie de Paris.)

N° 95. — La polymérisation thermique des esters éthyliques des acides de l'huile de lin; par G. CHAMPETIER et J. PETIT (1.6.45).

La polymérisation thermique des esters éthyliques obtenus par éthanolyse de l'huile de lin naturelle donne les mêmes produits que l'éthanolyse des huiles de lin ayant subi un traitement thermique préalable (standolies). En dehors d'un phénomène de décomposition accessoire, la polymérisation ne porte que sur les esters éthyliques des acides polyéniques. Elle consiste uniquement en une dimérisation des linoléates et linoléates d'éthyle à la suite d'une isomérisation amenant les liaisons éthyléniques en positions conjuguées et d'une réaction de synthèse diénique. L'obtention d'un réseau macromoléculaire tridimensionnel ne peut être réalisée qu'avec les esters d'alcools polyvalents, en particulier avec les triglycérides, ce qui explique les qualités techniques remarquables des huiles de lin standolisées.

Dans un mémoire précédent (1) nous avons précisé le mécanisme de la polymérisation thermique de l'huile de lin en étudiant, en particulier, les esters résultant de l'éthanolyse de ces huiles polymérisées (standolies) (2).

Il était intéressant d'éthanolyser de l'huile de lin non traitée thermiquement, puis le polymériser par la chaleur les esters éthyliques des acides gras de l'huile de lin ainsi obtenus et de les comparer aux produits d'éthanolyse des standolies. Plusieurs auteurs (3) ont déjà constaté d'ailleurs que les esters monoalcooliques des acides gras polyéniques, comme l'acide linoléique et l'acide linolénique, subissent un phénomène de polymérisation thermique lorsqu'on les chauffe en atmosphère inerte.

Ethanolyse de l'huile de lin.

L'huile de lin utilisée était la même que celle qui avait servi aux expériences décrites précédemment (1) (D_4^{20} : 0,9282; viscosité $\eta_{25} = 0,457$ poises; indice d'iode $I_1 = 185$; indice d'acide $I_a = 4,5$; indice de saponification $I_s = 189$).

L'éthanolyse a été effectuée en traitant l'huile de lin à l'ébullition durant 24 heures par cinq fois son poids d'une solution à 3 0/0 d'acide chlorhydrique gazeux dans l'alcool absolu, en présence d'un demi-volume d'éther anhydre pour favoriser la dissolution. Les solvants sont ensuite chassés en grande partie par distillation et les esters lavés plusieurs fois à l'eau bouillante, jusqu'à disparition de toute acidité. Les esters éthyliques sont ensuite séchés sur chlorure de calcium, puis rectifiés sous vide. Ils distillent en totalité entre 185° et 187° sous une pression de 4 mm de mercure.

Polymérisation des esters éthyliques.

La polymérisation des esters éthyliques précédents a été réalisée dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux et chauffé dans un four électrique réglable. L'appareil contenant les esters est purgé d'air par un courant d'azote avant de commencer le chauffage, puis il est relié à un gazomètre gradué. Aux températures inférieures à 290°, on n'observe aucun dégagement gazeux notable, mais, à partir de cette température, il se produit une décomposition des esters éthyliques donnant naissance à un important dégagement gazeux, constitué presque exclusivement d'éthylène et d'une petite quantité d'anhydride carbonique. L'éthylène provient de la décomposition partielle des groupements $\text{—CO—C}_2\text{H}_5$ des esters éthyliques suivant la réaction :



Dans une expérience portant sur 160 g d'esters éthyliques chauffés à 310°, le dégagement gazeux a été de 2.800 cm³ en 3 heures, et de 3.000 cm³ en 6 heures, ce qui correspond à la décomposition de plus de 20 0/0 des esters éthyliques traités.

Les produits résultant du traitement thermique des esters éthyliques des acides de l'huile de lin présentent une viscosité nettement supérieure à celle des esters initiaux, variable suivant la température et la durée du chauffage. Ils possèdent une acidité élevée par suite de la présence des fonctions acides formées au cours de la décomposition thermique partielle des esters. Pour les comparer utilement aux produits d'éthanolyse des standolies, il est donc nécessaire de leur faire subir une réestérification, réalisable suivant la technique habituelle par ébullition avec une solution alcoolique à 3 0/0 de ClH .

Propriétés des esters éthyliques polymérisés thermiquement.

Les esters éthyliques ayant subi l'action de la chaleur, en atmosphère inerte, présentent les mêmes caractères que les produits de l'éthanolyse des huiles de lin standolisées en atmosphère inerte. Ils peuvent être, comme ces derniers, séparés par distillation fractionnée sous pression réduite en une fraction distillable passant entre 190° et 225° sous 15 mm de mercure et un résidu liquide visqueux, brun, fortement fluorescent, indistillable. Chacune de ces deux fractions est comparable en tous points à la fraction correspondante obtenue par distillation sous pression réduite des esters résultant de l'éthanolyse des standolies d'huile de lin et qui ont été étudiés dans le mémoire précédent (1).

En particulier, les esters indistillables sont en quantité d'autant plus importante que le traitement thermique a été plus prolongé ou effectué à une température plus élevée. Leur masse moléculaire moyenne, déterminée par cryoscopie dans le benzène, est de 610, alors que la masse moléculaire des esters non traités thermiquement est seulement, en moyenne, de 308. Par contre, leur indice de saponification ($I_s = 180$) est très sensiblement le même ($I_s = 181$). L'indice d'iode ($I_i = 98$) est notablement plus faible que celui des esters non polymérisés ($I_i = 185$ à 190).

Par action du bromure d'éthylmagnésium, ils donnent des carbinols qui, déshydratés par distillation, conduisent à la formation d'hydrocarbures semblables à ceux obtenus à partir des standolies éthanolysées.

En résumé, le traitement thermique des esters éthyliques des acides de l'huile de lin fournit des dimères simples ou mixtes résultant de l'union des molécules de linoléate et de linolénate d'éthyle et des monomères inchangés constitués principalement, lorsque le traitement thermique a été suffisamment poussé, de stéarate d'éthyle et d'oléate d'éthyle.

Mécanisme de la polymérisation des esters des acides gras de l'huile de lin.

La comparaison des produits de polymérisation thermique des esters éthyliques des acides de l'huile de lin et des produits d'éthanolyse des standolies conduit à envisager un mécanisme de polymérisation analogue pour les esters éthyliques et les esters glycériques des acides gras de l'huile de lin. Les réactions successives ont été exposées dans le précédent mémoire (1). Elles peuvent se résumer comme suit :

- a) La dimérisation porte uniquement sur les esters éthyliques des acides polyéniques (linoléate d'éthyle et linolénate d'éthyle);
- b) Elle nécessite préalablement une isomérisation des systèmes de doubles liaisons les amenant en positions conjuguées;
- c) La dimérisation s'effectue alors par le processus de la synthèse diénique; l'union de deux molécules s'effectuant par l'intermédiaire d'un cycle hexénique;
- d) Éventuellement, une nouvelle isomérisation peut amener la transformation du cycle hexénique en cycle benzénique à la faveur d'une saturation des doubles liaisons voisines du cycle hexacarboné;

e) Le stéarate d'éthyle et l'oléate d'éthyle ne subissent aucune réaction de polymérisation sous l'influence du traitement thermique et subsistent dans le produit obtenu;

f) Le traitement thermique s'accompagne d'une décomposition des esters éthyliques avec formation d'éthylène et des acides correspondants.

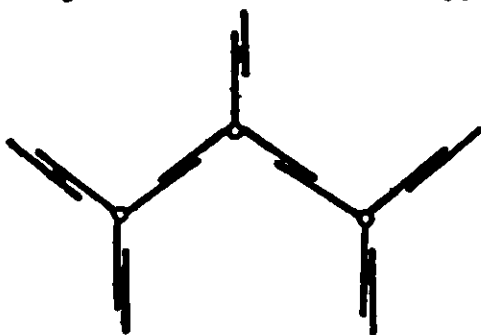
Il est à remarquer que le traitement thermique des esters éthyliques et, d'une manière générale, de tous les esters des monoalcools ne peut conduire qu'à des molécules dimères. Avec les esters d'alcools bivalents, comme les esters du glycol, la polymérisation peut se poursuivre en donnant naissance à des macromolécules à structure linéaire.



Dimérisation des esters éthyliques.



Polymérisation linéaire des esters du glycol



Polymérisation tridimensionnelle des triglycérides

Avec les esters d'alcools polyvalents, en particulier avec les esters du glycérol; la polymérisation conduit, comme nous l'avons indiqué précédemment (1), à des macromolécules à réseau tridimensionnel.

Des conclusions analogues ont été données d'ailleurs par Blom et par Bradley (4) en ce qui concerne l'autoxypolymérisation des esters des acides gras, c'est-à-dire le phénomène de séchage de ces esters. Les esters des acides polyéniques et des alcools polyvalents présentent seuls des qualités de siccativité convenables, alors que les esters des alcools monovalents, tout en absorbant de l'oxygène, ne donnent que des films de mauvaise qualité, demeurant poisseux (5). Seule, en effet, la formation d'un réseau macromoléculaire tridimensionnel, et par suite la mise en œuvre d'esters d'alcools polyvalents, en particulier de triglycérides, permet, d'une part, aux phénomènes de siccativité de se manifester et, d'autre part, d'obtenir des standolies de qualités convenables.

Il est vraisemblable que les propriétés remarquables des films obtenus par exposition à l'air des standolies en couches minces tiennent à ce que l'autoxypolymérisation porte, dans ce cas, sur un réseau macromoléculaire tridimensionnel en partie formé par la polymérisation thermique. Le produit d'oxydation final ne contient plus alors seulement des triglycérides dont les chaînes latérales sont unies par des hétérocycles dioxaniques ou dioxiniques, comme c'est le cas pour l'huile de lin crue oxydée, mais des triglycérides unis, à la fois, par des hétérocycles et des isocycles, plus résistants; ces derniers proviennent de la polymérisation thermique partielle réalisée préalablement au cours de la standolisation.

Ces recherches ont été effectuées grâce aux subventions du Comité d'Organisation des Peintures et Vernis et du Centre national de la Recherche scientifique.

(1) G. CHAMPETIER et J. PETIT, *Bull. Soc. Chim.*, 1945, 12, 680; *C. R. Acad. Sc.*, séance du 23 mai 1945. — (2) J. PETIT, *C. B. Acad. Sc.*, séance du 4 juin 1945; voir pour plus de détails la thèse d'ingénieur-docteur de J. PETIT, *Recherches sur le traitement thermique de l'huile de lin et la standolisation*, Paris, 1945. — (3) TOYAMA et TSUCHIYA, *Bull. Inst. Ind. Research. Tokio*, 1928, 23, 29; MAZUME et NAGAO, *J. Soc. Chem. Ind., Japan*, 1928, 31, 114 B; KINO, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1930, 33, 153 B; *Scient. Papers Inst. Phys. Chem. Research Tokio*, 1933, 20, 103; 1935, 23, 91. — (4) A. V. BLOM, *Peint. Pigm. Vern.*, 1936, 18, 156; BRADLEY, *Ind. Eng. Chem.*, 1937, 28, 579; 1937, 29, 440. — (5) W. TREIBS, *Ber. Chem. dtch. Ges.*, 1942, 75, 203, 331, 632, 925, 953, 1164, 1373; 1943, 76, 670.

**N° 96. — L'or inhibiteur d'hydrogénation;
par le Chanoine Léon PALFRAY (10.344).**

Un fait curieux d'inhibition de l'hydrogénation catalytique sur nickel s'était présenté à nous que nous espérions étudier plus à fond. Les circonstances ne nous l'ayant pas permis, nous croyons utile de le faire connaître comme tel.

Ayant eu l'intention d'hydrogéner certains corps capables de perdre du chlore sous forme d'acide chlorhydrique et ne pouvant, à cause de cela même, les traiter ni dans un appareil en acier ordinaire, ni surtout dans un appareil en acier à base de chrome (aciers inoxydables) nous avons décidé de protéger la surface de l'autoclave en acier par un dépôt galvanique inattaquable. On commença par un dépôt préliminaire de cuivre, à propos duquel une première difficulté se présenta. Il fallut, en effet, enlever le fond du cylindre pour obtenir un dépôt régulier sur toute la surface interne et rapporter ensuite, au moyen d'un filetage, le fond, cuivré lui-même. Sur la couche de cuivre et avec les mêmes artifices, nous voulions faire déposer une couche de platine. La maison qui s'était chargée du travail nous objecta que le dépôt d'une couche d'or serait beaucoup plus réalisable à ses techniciens.

Ainsi fut fait. Mais les essais d'hydrogénation, dans les conditions ordinaires, avec le même nickel, et qui dans l'autoclave en acier s'étaient toujours poursuivis normalement, furent absolument négatifs.

Divers essais furent faits avec des corps dont le traitement nous était familier : cétones, coumarine, benzène, etc. Aucune trace d'hydrogénation ne se manifesta, même en élevant anormalement la température.

On pensa que peut-être le fer de la paroi pouvait jouer un rôle indispensable. On ajouta donc du fer sous diverses formes : fer en fils, en copeaux, en lamelle, fer réduit, etc. Rien n'y fit et malgré de multiples tentatives, le résultat fut constamment négatif.

En 1939 et 1940, il nous fut impossible de reprendre cette étude, et, depuis, nous avons dû nous résoudre à faire aléser l'autoclave pour enlever la couche d'or.

Redevenu un autoclave à paroi d'acier ordinaire, l'appareil fonctionne maintenant, comme avant, d'une façon absolument normale.

Nous avons cru utile de signaler ce nouveau « méfait » de l'or *inhibiteur d'hydrogénation catalytique*.

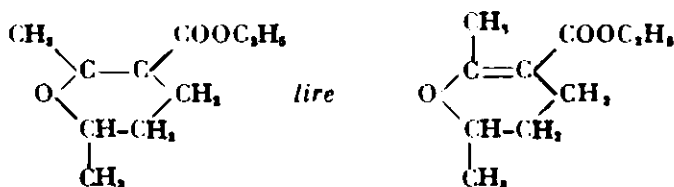
ERRATA

Mai-Juin 1943. Mémoire n° 38, page 274. Lire comme noms d'Auteurs :

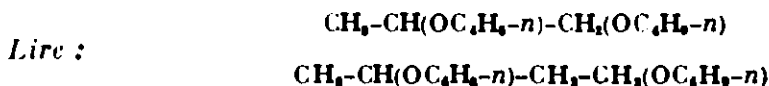
M. R. DOLIQUE, M. J. PERAHIA et M^{lle} Simone ROCA au lieu de **M. R. DOLIQUE et M^{lle} Simone ROCA**.

Janvier, Février Mars 1945. P. V. de Lyon, page 22, ligne 3.

Au lieu de :



Page 22, ligne 9, Au lieu de :



Page 115, ligne 28 (Mémoire Lichtenberger et Martin, n° 28)

Au lieu de : Au (du chloro-aurate) : 0,22

lire : Au (du chloro-aurate) : 40,22.

ALPHONSE SEYEWETZ

1869-1940

Après une douloureuse maladie, au cours de laquelle il fit preuve du plus grand courage, Alphonse SEYEWETZ s'est éteint à Lyon, le 21 août 1940.

Ancien élève de l'École professionnelle « La Martinière », SEYEWETZ fut admis à l'École de Chimie industrielle de Lyon en 1884. A sa sortie, il obtint une bourse d'études en Allemagne, où il travailla en particulier dans le laboratoire de Lieberman.

Après avoir effectué son service militaire, il prit contact avec les deux organismes auxquels il devait consacrer toute son activité : l'École de Chimie, d'une part, les Usines Lumière, d'autre part.

Ce fut autour de ces deux maisons que se concrétisa entièrement sa vie, vie simple, austère, mais d'une activité que nous avons tous admirée.

La simplicité de sa vie lui permettait ainsi de consacrer entièrement aux siens le peu de liberté qu'il consentait à s'accorder.

A l'École de Chimie, où il débuta comme préparateur, avec Jules Raulin, le maître qu'il vénérât tout particulièrement, il devint successivement chef de travaux, sous-directeur et, enfin, directeur-adjoint, imprimant son enthousiasme à de nombreuses générations d'élèves et cela, sans défaillance, avec une admirable régularité.

A l'usine Lumière, en collaboration avec les dirigeants de cette célèbre maison, dont il fut toujours l'admirateur et l'ami fidèle, ce fut une longue série de travaux de recherches donnant lieu à la publication de plus de 200 mémoires, se rapportant à l'industrie photographique, qui lui créèrent une réputation mondiale dans cette spécialité et lui valurent la Médaille d'or de la Société française de photographie et de cinématographie.

L'activité scientifique de SEYEWETZ ne s'est pas limitée à la chimie photographique, mais la chimie organique et, notamment, les matières colorantes, lui doivent d'importantes contributions. En 1900, il soutint très brillamment sa thèse de Doctorat de l'Université de Lyon, avec un mémoire relatif à la combinaison des colorants acides et basiques; il publia également, avec son ami, Paul Sisley, un important ouvrage sur la chimie des matières colorantes artificielles, qui leur valut une Médaille d'or à la Société industrielle de Mulhouse, et qui constituait un développement de l'enseignement à l'Institut de Chimie.

Après de courtes années de bonheur, SEYEWETZ avait eu la grande douleur de perdre une compagne dont l'intelligence, la distinction et la bonté lui avaient constitué un foyer auquel ses amis étaient heureux d'être admis. A partir de ce jour, il concentra son existence à l'École de Chimie et à l'usine Lumière.

Sa résistance physique et son activité nous paraissaient choses immuables; il en était de même de sa physionomie, sur laquelle le temps ne semblait avoir aucune action.

Son allure pressée, qui s'alliait si bien avec sa qualité d'ancien capitaine de chasseurs alpins, nous était familière, et montrait combien il était soucieux de ne pas distraire une minute de son temps au détriment de ses devoirs.

Aussi, c'est avec une peine infinie que nous avons vu brusquement son solide équilibre s'écrouler, malgré l'admirable énergie avec laquelle il résistait. Ses dernières visites à la vieille école dont il ne pouvait se séparer furent un véritable calvaire, et nous avons peine à lui cacher l'impression douloureuse que nous éprouvions en assistant à cette lutte dans laquelle il ne voulait pas s'avouer vaincu.

Le caractère de SEYEWETZ peut se résumer en peu de mots, qui expriment cependant de grandes et solides vertus : simplicité, confiance en son prochain, fidélité dans ses amitiés en toutes circonstances, et volonté très optimiste dans l'accomplissement de ses devoirs.

Ses amis, ses collègues de l'Université et de l'École de Chimie, ses anciens élèves ne sauraient l'oublier et lui conserveront un très profond et affectueux souvenir.

Vers 1890, peu de temps après l'apparition des plaques Lumière, les jeunes fils d'Antoine Lumière, Auguste et Louis, publiaient le résultat de leurs recherches sur les relations des propriétés développatrices des substances organiques avec leur constitution chimique : *Pour qu'une substance de la série aromatique soit un développateur, il faut qu'il y ait, dans un même noyau, deux groupes hydroxylés, ou deux groupes aminés, ou un hydroxylé et un aminé, en position ortho ou para.*

C'est vers cette époque, que MM. Lumière s'assurèrent la collaboration de

A. SEYEWETZ, alors préparateur à l'École de Chimie, collaboration qui se prolongea sans interruption, pendant cinquante ans, et qui explique la longue liste de travaux de chimie photographique signés par A. SEYEWETZ et A. et L. Lumière.

Nous ne passerons en revue que les plus importants.

Ces travaux se rapportent, en premier lieu, à des études très approfondies sur les développeurs des images latentes et, en particulier, des polyphénols, en présence d'alcalis ou de sulfite de soude, d'aldéhydes, d'acétones, d'amines. A cette occasion ils étudièrent l'altération à l'air du sulfite de soude, et montrèrent comment cette altération pouvait être paralysée par l'emploi des *antioxydants*, et, en particulier, par de très petites quantités de paramidophénol ou d'hydroquinone. C'était un premier pas dans le vaste domaine des *antioxygènes*, si bien exploité ultérieurement par Moureu et ses collaborateurs.

L'étude des développeurs phénoliques conduisit MM. Lumière et SEYEWETZ à examiner les conséquences qui pouvaient en être tirées au point de vue de l'obtention d'images à « grains fins » se prêtant tout particulièrement aux agrandissements et favorisant, de ce fait, l'utilisation de plaques de dimensions réduites de $4,5 \times 6$ et des appareils de petit format.

Une autre découverte très importante pour les praticiens était relative à l'action remarquable du persulfate d'ammonium comme « affaiblisseur », par suite de la formation de sulfate d'argent soluble dans l'eau, aux dépens de l'argent du cliché, surtout dans les régions très denses de l'image plutôt que dans les parties de faible densité.

Signalons, également, toute une série d'études sur les « renforçateurs » des images argentiques, en particulier par les quinones et les chlorochromates.

Vers 1906, apparurent, après de longues et minutieuses recherches, les *plaques autochromes* des frères Lumière qui apportaient une solution d'une grande simplicité pratique de la photographie des couleurs.

Le développement de ces plaques devait se faire dans l'obscurité absolue, ce qui empêchait tout contrôle visuel. SEYEWETZ prépara des écrans inactiniques verts (*écrans Virida*), à l'aide desquels il fut possible de suivre le développement des plaques autochromes sans risque de les voiler.

Il attira ensuite l'attention des praticiens sur l'aurantia, qui permettait de pratiquer très commodément le développement des plaques autochromes en lumière jaune-orangé. Ce n'était là, d'ailleurs, qu'un cas particulier de l'ensemble des recherches faites par MM. Lumière et SEYEWETZ sur l'utilisation des matières colorantes dans l'industrie photographique.

Praticien habile, SEYEWETZ avait constitué une collection de clichés autochromes remarquable, et comparable aux plus célèbres connues dans le monde.

La question de l'insolubilisation de la couche gélatinée des plaques ou des papiers photographiques détermina SEYEWETZ à étudier, d'une manière tout à fait générale, le problème de l'insolubilisation de la gélatine par les sels de chrome et par les produits d'oxydation des phénols, notamment des quinones. Ce fut là, d'ailleurs, l'origine de toute une série de brevets pris en 1907, en collaboration avec Meunier sur l'emploi des quinones pour le tannage des peaux, procédé passé dans la pratique courante, et qui est particulièrement précieux à l'heure actuelle.

En dehors de ses travaux relatifs à la Chimie photographique, SEYEWETZ publia en collaboration avec ses élèves, tout un ensemble d'autres recherches relatives les unes à la Chimie minérale, d'autres à la Chimie organique.

En chimie minérale, ce furent la préparation et les propriétés du chlorure plombico-ammoniacal, l'étude des causes d'instabilité des solutions d'hydrosulfite de soude, la préparation et les propriétés de l'oxybromure d'argent, etc...

En chimie organique, ses recherches portent principalement sur les combinaisons des colorants basiques et des colorants acides, sur la chloruration des carbures aromatiques par le chlorure plombico-ammoniacal, sur la polymérisation du trioxyméthylène, sur des réductions par l'hydrosulfite de soude des dérivés nitrés, sur les quinones sulfoniques, etc...

Pendant la période de 1916 à 1918, SEYEWETZ fut rappelé des armées où il servait comme capitaine de chasseurs alpins et dirigea successivement plusieurs poudreries et fut à ce titre, nommé chevalier de la Légion d'honneur.

Ce fut pour lui l'occasion de publier plusieurs notes sur la fabrication d'un mélange de dinitrophénol et d'acide picrique, sur la fabrication du dinitrophénol, ainsi que sur les propriétés toxiques de celui-ci.



ALPHONSE SEYEWETZ

(1869-1940)

**NOMENCLATURE DES TRAVAUX SCIENTIFIQUES
ET PUBLICATIONS DIVERSES DE M. A. SEYEWETZ**

I. — TRAVAUX DE CHIMIE PHOTOGRAPHIQUE

**A. — QUESTIONS THÉORIQUES RELATIVES AUX DÉVELOPPATEURS ET TRAVAUX
SUR LES RÉVÉLATEURS.**

1. Sur l'emploi du sulfite de soude anhydre en photographie et le dosage de l'alcali dans les sulfites commerciaux (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 3 mars 1893, p. 161, en collaboration avec A. et L. Lumière).
2. Sur les préparations et les propriétés de l'oxalate de diamidophénol et son emploi comme développeur photographique (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 2 juin 1893, p. 293, en collaboration avec A. et L. Lumière).
3. Sur les sels acides organiques du diamidophénol (1, 2, 4) et du triamidophénol (1, 2, 4, 6) (*Bull. Soc. Chimique de France*, 1893, en collaboration avec A. et L. Lumière).
4. Sur une combinaison d'hydroquinone et de paraphénylène diamine (*Bull. Soc. Agr.*, 1893).
5. Sur une nouvelle classe de développeurs de la série aromatique (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 3 août 1894, p. 392, en collaboration avec A. et L. Lumière).
6. Sur le développement de l'image latente et les développeurs de la série aromatique et photographique (*Bull. anc. élèves École de Chimie conf. 1894*).
7. Les hydroxylamines aromatiques et le développement de l'image latente (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 6 juillet 1894, p. 487, en collaboration avec A. et L. Lumière).
8. Les succédanés des alcalis dans les développeurs alcalins (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 7 décembre 1894, volume 1895, p. 32, en collaboration avec A. et L. Lumière).
9. Sur l'emploi des alcalis et des corps à réaction alcaline dans le développement au diamidophénol (*Bull. Soc. Franç. Phot.* 1895, en collaboration avec A. et L. Lumière).
10. Sur l'emploi des aldéhydes et des acétones en présence du sulfite de soude dans le développement de l'image latente photographique (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 6 novembre 1896, p. 558, en collaboration avec A. et L. Lumière).
11. Sur l'emploi de la formaldéhyde dans les développeurs alcalins pour le tannage des couches sensibles (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 6 novembre 1896, p. 641, en collaboration avec A. et L. Lumière).
12. Emploi de la diamidorésorcine comme révélateur photographique (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 7 mai 1897, p. 301, en collaboration avec A. et L. Lumière).
13. Sur les propriétés réductrices du triamidophénol (1, 2, 4, 6) et de la diamino-résorcine (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 4 juin 1897, p. 373, en collaboration avec A. et L. Lumière).
14. Influence du groupe cétonique sur le pouvoir développeur des polyphénols (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 6 août 1897, p. 415, en collaboration avec A. et L. Lumière).
15. Sur l'utilisation pratique de l'acétone comme succédané des alcalis dans les développeurs alcalins (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 5 novembre 1897, p. 550, et du 21 février 1897, p. 578, en collaboration avec A. et L. Lumière).
16. Sur la valeur pratique des diverses aldéhydes et acétones comme succédanés des alcalis dans les développeurs alcalins (*Bull. Soc. Franç. Phot.* de 1897).
17. Sur les substitutions alkylées dans les groupes de la fonction développatrice (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 4 mars 1898, p. 158, en collaboration avec A. et L. Lumière).
18. Le développement alcalin sans l'emploi d'alcali (*Annuaire de la Photographie*, 1898, p. 340, en collaboration avec A. et L. Lumière).
19. Le développement de l'image latente en photographie (1 vol. 100 p., Gauthier-Villars, éditeur, Paris, 1898).
20. Sur l'emploi des amines comme succédanés des alcalis dans les développeurs alcalins (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 4 novembre 1898, p. 558, en collaboration avec A. et L. Lumière).
21. Sur la salification des groupes de la fonction développatrice par les amines et les phénols (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 2 décembre 1898, vol. 1899, p. 31, en collaboration avec A. et L. Lumière).

22. Sur les propriétés révélatrices d'une nouvelle combinaison d'hydroquinone et de paraphénylène diamine (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 3 février 1899, p. 135, en collaboration avec A. et L. Lumière).
23. Sur les emplois du trioxyméthylène en photographie (*Bull. Soc. Franç. Phot.* de 1903, p. 129, et *Bull. Soc. Chimique de France* de 1903, vol. 29, p. 99, en collaboration avec A. et L. Lumière).
24. Sur la solubilité du trioxyméthylène dans les solutions de sulfite de soude (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 7 novembre 1902, vol. 1903, p. 89, en collaboration avec A. et L. Lumière).
25. Sur l'emploi de l'acétone comme succédané des alcalis dans les révélateurs (Réponse de M. L. Lobel, *Bull. Soc. Franç. Phot.* du 7 août 1903, p. 412, et *Moniteur Scient. de Quesneville*, IV, p. 257 de 1903, en collaboration avec A. et L. Lumière).
26. Sur la préparation et les propriétés révélatrices de la métoquinone (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 3 avril 1903, p. 231, et *Moniteur Scient. de Quesneville*, en collaboration avec A. et L. Lumière).
27. Sur les diverses causes de production et sur la composition du voile photographique dit « voile dichroïque » (Communication faite au Congrès de Chimie appliquée de Berlin) (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 11 juillet 1903, pp. 501 et 529, et vol. 1904, p. 25, en collaboration avec A. et L. Lumière).
28. Sur la destruction du voile photographique dit « voile dichroïque » (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 1^{er} mai 1908, p. 324, et *Moniteur Scient. de Quesneville*, en collaboration avec A. et L. Lumière).
29. Sur l'emploi de l'acétone comme succédané des alcalis dans les révélateurs (*Bull. Soc. Franç. Phot.* et *Moniteur Scient. de Quesneville* de 1903).
30. Sur la substitution des cétones et des aldéhydes aux alcalis dans les révélateurs photographiques (*Bull. Soc. Franç. Phot.*, 1903, en collaboration avec A. et L. Lumière).
31. Sur la constitution des substances réductrices susceptibles de développer l'image latente sans être additionné d'alcali (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 8 janvier 1904, en collaboration avec A. et L. Lumière).
32. Sur le développement en pleine lumière (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 6 novembre 1903, p. 103, en collaboration avec A. et L. Lumière).
33. Sur l'altération à l'air du sulfite de soude anhydre (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 5 février 1904, p. 226, en collaboration avec A. et L. Lumière).
34. Sur l'altération à l'air du sulfite de soude cristallisé (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 4 mars 1904, p. 275, en collaboration avec A. et L. Lumière).
35. Sur l'altération à l'air du métabisulfite de potasse et du bisulfite de soude (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 6 mai 1904, p. 346, en collaboration avec A. et L. Lumière).
36. Influence de la nature du révélateur sur la grosseur du grain de l'argent réduit (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 5 février 1904, p. 297, en collaboration avec A. et L. Lumière).
37. Sur une nouvelle méthode de développement pour l'obtention d'images à grains fins (*Bull. Soc. Franç. Phot.*, 1904, p. 422, en collaboration avec A. et L. Lumière).
38. Sur les hydrosulfites de bases aromatiques (*Bull. Soc. Chimique de France*, 1905, 3^e série, tome 33, p. 67, en collaboration avec A. et L. Lumière).
39. Sur les propriétés révélatrices de l'hydrosulfite de soude pur et de quelques hydrosulfites organiques (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 2 décembre 1904, p. 565, en collaboration avec A. et L. Lumière).
40. Sur l'altération des révélateurs au diamidophénol (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 3 février 1905, p. 126, en collaboration avec A. et L. Lumière).
41. Sur l'antioxydation des solutions de sulfite de sodium et sur les antioxydants (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 3 mars 1905, p. 232, et *Bull. Soc. Chimique de France*, 1905, 3^e série, tome 33, p. 391, en collaboration avec A. et L. Lumière).
42. Sur l'altération et la conservation de l'hydrosulfite de soude anhydre en poudre ou en solution aqueuse (*Bull. Soc. Chimique de France*, 1905, 2^e série, tome 33, p. 931, en collaboration avec A. et L. Lumière).
43. Contribution à l'étude du rôle des alcalis dans les révélateurs organiques (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 1^{er} décembre 1905, vol. 1906, p. 72, en collaboration avec A. et L. Lumière).
44. Sur le développement au diamidophénol en liqueur acide et en liqueur alcaline en présence d'alcalis ou de leurs succédanés (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 5 janvier 1906, p. 76, en collaboration avec A. et L. Lumière).
45. Les récents progrès de la photochimie (*Revue générale des Sciences*, 1906, tome 17, p. 229).
46. Sur l'emploi comme révélateurs des combinaisons des bases développatrices avec l'acide sulfureux (*Bull. Soc. Franç. Phot.*, 1906, p. 433, et *Bull. Soc. Chimique de France*, tome 35, p. 1204, année 1906, en collaboration avec A. et L. Lumière).
47. Sur la différence d'intensité des voiles produits par l'action des révélateurs

sur les plaques au gélatino-bromure exposées et non exposées (*Bull. Soc. Franç. Phot.*, 1907, p. 101, en collaboration avec A. et L. Lumière).

48. Action de l'eau et des solutions développatrices sur la sensibilité à la lumière des plaques au gélatino-bromure d'argent (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 17 mai 1907, p. 264, en collaboration avec A. et L. Lumière).

49. Sur le développement des plaques autochromes (*Bull. Soc. Franç. Phot.*, 1907, p. 515, en collaboration avec A. et L. Lumière).

50. Sur l'altération et la conservation des solutions d'acide pyrogallique (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 15 novembre 1907, p. 531, en collaboration avec A. et L. Lumière).

51. Sur la possibilité d'évaluer le degré d'exposition des plaques autochromes et de modifier la composition du révélateur en cours du développement pour améliorer les images sous-exposées et sur-exposées (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 15 mai 1908, p. 251 et *Bull. Soc. Chimique de France*, en collaboration avec A. et L. Lumière).

53. Sur le traitement simplifié des plaques autochromes et la correction des erreurs de pose au cours du développement (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 16 avril 1909, p. 210, et du 19 mars 1909, p. 449, et Congrès de Chimie appliquée de Londres, 1909, en collaboration avec A. et L. Lumière).

52. Sur un mode de développement à l'acide pyrogallique permettant de corriger la sur-exposition et la sous-exposition (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 20 novembre 1908, p. 488, en collaboration avec A. et L. Lumière).

54. Sur la correction des erreurs de temps de pose avec le développement au diaminophénol (*Bull. Soc. Franç. Phot.*, 1909, p. 181, en collaboration avec A. et L. Lumière).

55. Étude comparative du pouvoir réducteur des principaux révélateurs organiques et des moyens permettant d'augmenter ou de diminuer avec chacun d'eux les contrastes de l'image développée (*Bull. Soc. Franç. Phot.* de juin 1909, p. 269, en collaboration avec A. et L. Lumière).

55 bis. — Contribution à l'étude de l'action du bromure de potassium dans les révélateurs pour augmenter le contraste des images développées (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 18 février 1910, p. 148).

56. Différenciation par voie de développement chimique des images latentes obtenues au moyen des émulsions au chlorure et au bromure d'argent (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 11 avril 1911, p. 168, et *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, 1911, tome 152, p. 766, en collaboration avec A. et L. Lumière).

57. Sur le développement des images photographiques après fixage (*Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, 1911, tome 153, p. 102, en collaboration avec A. et L. Lumière).

58. Sur la composition des développeurs photographiques pour pays chauds (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 20 janvier 1911, p. 70, en collaboration avec A. et L. Lumière).

59. Obtention de contre-types par développement après fixage (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 20 octobre 1911, p. 373, en collaboration avec A. et L. Lumière).

60. Sur la composition des images photographiques obtenues par développement et fixage des impressions latentes sur gélatino-bromoiodure et gélatino-bromure d'argent (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 15 décembre 1911, vol. 1912, p. 36, en collaboration avec A. et L. Lumière).

61. Sur l'emploi des sels de mercure pour le développement physique et notamment pour le développement après fixage (*Bull. Soc. Franç. Phot.* de 1912, en collaboration avec A. et L. Lumière).

62. Sur la préparation et les propriétés révélatrices du chloranol (*Bull. Soc. Franç. Phot.*, 1913, p. 233, en collaboration avec A. et L. Lumière).

63. Modification du pouvoir développeur de l'hydroquinone résultant des substitutions effectuées dans le noyau aromatique (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 17 avril 1914, p. 181, en collaboration avec A. et L. Lumière).

63 bis. Sur le remplacement de l'oxygène par le soufre dans la fonction développatrice (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 10 juin 1914, p. 226).

64. État actuel de nos connaissances sur les développeurs photographiques (*Revue Chimie et Industrie*, 1920, 28, t. 28, vol. 3).

65. Perfectionnement dans les méthodes de développement et de fixage combinés des images photographiques (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 28 mai 1920, p. 129, en collaboration avec A. et L. Lumière).

66. Sur les substances désensibilisatrices applicables au développement des plaques et papiers photographiques sans l'emploi de chambre noire (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 22 avril 1921, p. 144, et *Bull. Soc. Chim. de France*, en collaboration avec A. et L. Lumière).

67. Sur le développement et le fixage simultanés (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 24 juin 1921, p. 220, en collaboration avec A. et L. Lumière).

68. Sur les propriétés développatrices des leucobases des colorants dérivés de

la rosaniline (*Bull. Soc. Chimique de France*, pp. 366 et 565; 1921, et *Bull. Soc. Franç. Phot.* d'octobre 1921, p. 287, en collaboration avec A. et L. Lumière).

69. Sur la désensibilisation des plaques autochromes avant le développement (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 24 juin 1921, p. 216, en collaboration avec A. et L. Lumière).

70. Sur le développement de l'image latente après fixage (*Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, tome 178, p. 1765, 1924).

71. Nouvelle contribution à l'étude des propriétés de l'image latente photographique et de son développement en plein jour après fixage (*Comptes rendus du 3^e Congrès de Chimie industrielle*, juin 1924).

72. Sur les causes de destruction de l'image latente photographique dans le développement après fixage (*Bull. Soc. belge de Phot.*, 1924, p. 74, en collaboration avec A. et L. Lumière).

73. Contribution à l'étude de l'image latente photographique (*Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, tome 179, p. 14, 1924, en collaboration avec A. et L. Lumière).

74. Le développement après fixage (*Revue franç. de Phot.*, novembre 1924, p. 29, réponse à Luppó-Cramer).

75. Nouvelle contribution au développement et au fixage simultanés des images photographiques (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 26 février 1924, vol. 1925, p. 9, en collaboration avec A. et L. Lumière).

76. État actuel de nos connaissances sur la nature de l'image latente et la sensibilité des émulsions photographiques (*Revue Chimie et Industrie*, 1925).

77. Sur la différence de pouvoir réducteur des révélateurs à la métoquinone et au génol-hydroquinone (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 24 avril 1925, p. 110, en collaboration avec A. et L. Lumière).

78. Étude d'un révélateur standard applicable à la sensitométrie (*Comptes rendus du Congrès International de Photographie* du 30 juin 1925, en collaboration avec A. et L. Lumière).

79. Sur l'insolubilisation de la gélatine des plaques photographiques par les développateurs (*Comptes rendus du VI^e Congrès de Chimie industrielle*, Bruxelles, 1926, en collaboration avec A. et L. Lumière).

80. Sur les révélateurs pour pays chauds (*Comptes rendus du 6^e Congrès de Chimie industrielle*, octobre 1926, en collaboration avec A. et L. Lumière).

81. A propos des différences entre les propriétés de la métoquinone et du mélange de sulfate de méthylparamidophénol et d'hydroquinone (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 26 octobre 1926, p. 312, en collaboration avec A. et L. Lumière).

82. Propriétés développatrices des produits de substituton de la diphenylamine et de ses dérivés soufrés et oxygénés (*Comptes rendu du VII^e Congrès de Chimie industrielle*, 1927, en collaboration avec A. et L. Lumière).

83. Contribution au développement pour l'obtention d'images à grains fins (*Comptes rendus du VII^e Congrès de Chimie industrielle* : « Sciences et Industries photographiques », 1927, en collaboration avec A. Lumière).

84. Sur les accidents produits dans le développement à la glycine (*Bul. Soc. Franç. Phot.* du 28 octobre 1927, p. 306, en collaboration avec A. Lumière).

85. Sur la couleur des images obtenues par développement (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 24 février 1928, p. 92, en collaboration avec A. et L. Lumière).

86. Sur les propriétés développatrices des métadérivés (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 24 février 1928, p. 90, en collaboration avec A. Lumière).

87. Influence des groupements carboxyles et carbonyles sur la fonction développatrice (*Comptes rendus du VIII^e Congrès de Chimie industrielle de Strasbourg*, 1928, en collaboration avec A. Lumière).

88. Sur la pratique du développement à grains fins (avec 10 planches) (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 26 octobre 1928, p. 258, en collaboration avec A. Lumière).

89. Sur l'inversion des films d'amateur (*Comptes rendus du IX^e Congrès de Chimie industrielle*, Barcelone, 1929).

90. Développement et désensibilisation simultanés des préparations photographiques par l'hydrosulfite de soude (Congrès de Chimie industrielle de Paris, octobre 1931).

91. Nouvelle contribution au développement d'images à grains fins (*Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, tome 193, p. 906, et *Bull. Soc. Franç. Phot.* du 27 novembre 1931, vol. 1932, p. 36, et du 28 avril 1933, p. 177, en collaboration avec A. Lumière).

92. Développateur rapide pour l'obtention d'images à grains fins à partir d'émulsions à gros grains (*Comptes rendus du XII^e Congrès de Chimie industrielle*, Prague, 1932, en collaboration avec A. Lumière).

93. Sur les azimides aromatiques, nouveaux anti-voile photographiques (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 28 octobre 1932, vol. 1933, p. 47, et *Sciences et Industries photographiques*).

94. Révélateur désensibilisateur à l'hydrosulfite de soude (*Sciences et Industries photographiques*, octobre 1932, p. 399, réponse à Luppó-Cramer).

95. Nouvelle contribution au développement rapide d'images à grains fins à partir d'images à gros grains (*Bull. Soc. Franç. Phot.* de juin 1932, et *Photographische Korrespondenz*, 1933).

96. Les développeurs photographiques (article à l'impression pour le *Traité de Chimie organique* de Grignard).

96 bis. Oxydation des diphenols en présence des sulfites alcalins et des alcalis dans le développement de l'image latente photographique (*Bull. Soc. Chim. de France*, vol. 53, p. 858, 1933, en collaboration avec S. Szymson).

97. Sur les produits d'oxydation des révélateurs phénoliques dans le développement de l'image latente photographique (*Comptes rendus du XI^e Congrès de Chimie industrielle* de Lille, septembre 1933, et *Bull. Soc. Chim. de France*, vol. 53, p. 1260, 1933, en collaboration avec S. Szymson).

98. Sur l'emploi de l'acétone dans les révélateurs pour l'obtention d'images photographiques à faible granulation (*Comptes rendus du XI^e Congrès de Chimie industrielle* de Lille, septembre 1933).

99. Sur les divers révélateurs organiques permettant l'obtention d'images à faible granulation sans augmentation du temps de pose (*Bull. Soc. Franç. Phot.*, 1934).

100. Développement d'images à très faible granulation sans l'emploi de para-phénylène diamine (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 29 juin 1934, p. 145).

101. Influence de la nature et de la proportion de l'alcali sur le pouvoir réducteur des révélateurs photographiques (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 26 octobre 1934, pp. 234 et 250, en collaboration avec S. Szymson).

102. Sur la constitution des substances permettant de développer en tons bleutés les images au chlorure d'argent (*Comptes rendus du IX^e Congrès International de Photographie*, 1935).

103. Nouvelles formules de révélateurs pour images à faible granulation (*Comptes rendus du XV^e Congrès de Chimie industrielle* de Bruxelles, 1935).

104. A propos du développement à grains fins (*Bull. Soc. Franç. Phot.*, 1935, pp. 236 et 269).

105. Contribution nouvelle pour l'obtention par développement d'images à faible granulation (*Bull. Soc. Franç. Phot.*, 1936).

106. Sur les produits d'oxydation des révélateurs organiques qui prennent naissance dans le développement du gélatino-bromure d'argent (*Comptes rendus du Congrès de Chimie industrielle* de Madrid).

107. Sur l'emploi de l'orthophénylène diamine pour le développement d'images à grains fins (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 27 mars 1936, p. 79).

108. Sur les combinaisons de révélateurs à fonctions phénoliques avec les révélateurs à fonction aminée (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 23 octobre 1936, p. 253).

109. Sur la formation d'un voile chimique par la présence de petites quantités de sels métalliques dans les révélateurs photographiques (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 23 octobre 1936, p. 256).

110. Sur l'emploi de la triéthanolamine comme succédané des alcalis (*Bull. Soc. Franç. Phot.*, 1937).

111. Équivalence pratique des alcalis et de leurs succédanés dans un même révélateur photographique (*Bull. Soc. Franç. Phot.*, 1937).

112. Sur l'obtention de négatifs photographiques à grains fins à partir d'émulsions ou d'images à gros grains (*Comptes rendus du Congrès de Chimie internationale* de Rome, 1938).

B. — TRAVAUX SUR LES VIRAGES ET LES FIXAGES.

1. Sur les réactions engendrées par la décomposition de l'hyposulfite de soude dans le fixage des images photographiques (*Bull. Soc. Chim. de France*, tome 13, p. 11, 1935).

2. Sur les réactions qui se produisent dans les solutions utilisées pour le virage et le fixage combinés des épreuves sur papier au chlorocitrate d'argent et sur la théorie de cette opération (*Bull. Soc. Chim. de France*, 1902, tome 27, p. 137, en collaboration avec A. et L. Lumière).

3. Sur l'élimination par lavage à l'eau de l'hyposulfite retenu par les plaques et papiers photographiques (*Moniteur Scient. de Quesneville*, 1902, VI, p. 412, en collaboration avec A. et L. Lumière).

4. Sur l'emploi des divers oxydants pour la destruction de l'hyposulfite de soude (*Moniteur Scient. Quesneville*, 1902, VI, p. 616, et *Bull. Soc. Franç. Phot.* du 2 mai 1902, p. 270, en collaboration avec A. et L. Lumière).

5. Sur les virages au thionate de plomb (*Bull. Soc. Chim. de France*, 1902, tome 27, p. 791, en collaboration avec A. et L. Lumière).

6. Sur l'altération des images positives imprimées sur papier au chlorocitrate d'argent virées et fixées en une seule opération (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 4 juillet

1902, p. 409, et *Bull. Soc. Chim. de France*, 1902, en collaboration avec A. et L. Lumière).

7. Sur la composition des images argentiques virées avec divers sels métalliques (*Moniteur Scient. Quesneville*, et *Bull. Soc. Franç. Phot.* du 6 février 1905, p. 79, en collaboration avec A. et L. Lumière).

8. Sur un nouveau tirage au plomb et au cobalt (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 3 mars 1905, p. 232, en collaboration avec A. et L. Lumière).

9. Sur la limite d'emploi des bains de fixage (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 17 mai 1907, p. 249, en collaboration avec A. et L. Lumière).

10. Sur la composition et les propriétés des sels qui prennent naissance dans le fixage des plaques au gélatino-bromure et au gélatino-chlorure d'argent (*Bull. Soc. Chim. de France*, 1907, tome I, p. 946, en collaboration avec A. et L. Lumière).

11. Sur l'emploi de l'hyposulfite d'ammoniaque ou d'un mélange d'hyposulfite de soude et d'un sel ammoniacal pour le fixage des plaques et des papiers photographiques (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 17 avril 1908, p. 227, en collaboration avec A. et L. Lumière).

12. Sur l'emploi des composés organiques sulfurés comme succédanés de l'hyposulfite de soude dans les virages-fixages combinés (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 16 octobre 1908, p. 475, en collaboration avec A. et L. Lumière).

13. Sur le meilleur mode d'utilisation des bains de virage et fixage combinés (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 19 novembre 1909, p. 440, en collaboration avec A. et L. Lumière).

14. Action comparative des divers acides minéraux et organiques dans les virages au platine (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 20 décembre 1912, vol. 1915, p. 60, en collaboration avec A. et L. Lumière).

15. Virage par sulfuration des épreuves photographiques aux sels d'argent au moyen de soufre colloïdal (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 15 novembre 1912, p. 378, en collaboration avec A. et L. Lumière).

16. Contribution à l'étude du rôle de l'acidité dans le virage au platine et à la détermination et à la composition des images virées (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 21 février 1913, p. 88, en collaboration avec A. et L. Lumière).

17. 1° Virage par sulfuration au moyen du soufre colloïdal sans adjonction de colloïde; 2° à propos du virage des épreuves argentiques (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 18 juillet 1913, p. 255, en collaboration avec A. et L. Lumière).

18. Sur le fixage des papiers photographiques (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 21 novembre 1913, vol. 1914, p. 36, en collaboration avec A. et L. Lumière).

19. Sur l'emploi des oxydants et, notamment, des quinones dans la chloruration et la bromuration de l'argent des images argentiques (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 26 novembre 1920, p. 267, en collaboration avec A. et L. Lumière).

20. Les méthodes actuelles de virage en diverses couleurs des papiers photographiques aux sels d'argent (*Bevue Chimie et Industrie*, 1921, vol. 5, 3, t. 3).

21. Sur les virages en tons rouges du sulfure d'argent et la composition de l'image virée (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 25 mai 1923, p. 159, en collaboration avec A. et L. Lumière).

22. Sur la cause de la coloration des blancs dans la sulfuration des images argentiques sur papier (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 26 octobre 1923, p. 321, en collaboration avec A. et L. Lumière).

23. Sulfuration directe des images argentiques sur papier au moyen du foie de soufre (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 26 octobre 1923, p. 326, en collaboration avec A. et L. Lumière).

24. Sur la durée du fixage des papiers photographiques par développement (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 25 janvier 1924, p. 31, en collaboration avec A. et L. Lumière).

25. A propos du fixage des plaques photographiques. Limite d'emploi des bains fixateurs (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 22 février 1924, p. 66, en collaboration avec A. et L. Lumière).

26. Sur l'emploi du sélénium comme succédané de l'or pour le virage des papiers au citrate d'argent et des papiers albuminés (en collaboration avec A. et L. Lumière).

27. Sur le chimisme des virages au sélénium (*Comptes rendus du III^e Congrès de Chimie industrielle*, juin 1924, en collaboration avec A. et L. Lumière).

28. Fixage des plaques photographiques dans l'hyposulfite de soude additionné de chlorure d'ammonium (*Bevue franç. de Phot.*, 1924, p. 294, en collaboration avec A. et L. Lumière).

29. Sur les virages polychromes par teinture des images argentiques sur papier (*Comptes rendus du IV^e Congrès de Chimie industrielle* de Paris, octobre 1925, en collaboration avec A. et L. Lumière).

30. Sur le chimisme du mordantage de l'argent avec le sulfocyanure cuivrique (*Bull. Soc. Chim. de France*, 1926, tome 39, p. 1246, et tome 40, p. 1372; *Bull. Soc. Franç. Phot.* du 26 octobre 1926, p. 305, en collaboration avec A. et L. Lumière).

31. Sur les réactions engendrées par le sulfocyanure cuivrique dans le mordantage

des images argentiques et sur la fixation des couleurs sur l'image mordancée (*Bull. du Congrès pour l'Avancement des Sciences*, 1926, en collaboration avec A. Lumière).

32. Sur quelques propriétés du sélénosulfate de soude et son utilisation pour le virage-fixage combinés des épreuves sur papier au chlorobromure d'argent (*Comptes rendus du IX^e Congrès de Chimie industrielle*, Barcelone, 1929, en collaboration avec A. Lumière).

33. Sur le chimisme des virages au sélénium (*Comptes rendus du X^e Congrès de Chimie industrielle* de Liège, septembre, 1930, en collaboration avec A. Lumière).

34. Sur les sélénosulfates alcalins et leur emploi pour le virage des images argentiques (*Comptes rendus du X^e Congrès de Chimie industrielle* de Liège, septembre 1930 en collaboration avec A. Lumière).

35. Sur le blanchiment des images argentiques en vue de leur sulfuration (*Sciences et Industries photographiques*, 1931, en collaboration avec A. Lumière).

36. Virage par sulfuration sans émanation de gaz odorant (*Bull. Soc. Franç. Phot.*, 1934).

37. Sur les applications de la fixation des matières colorantes sur l'argent des images photographiques à réseau trichrome (*Comptes rendus du XII^e Congrès de Chimie industrielle* de Paris, 1937).

38. Sur la substitution des matières colorantes à l'argent des images photographiques pour l'obtention d'images négatives ou positives (*Comptes rendus du Congrès de Chimie industrielle* de Nancy, 1938).

39. Sur la substitution des matières colorantes à l'argent des phototypes et la fixation des colorants sur la gélatine, pour l'obtention d'images négatives ou positives (*Bull. Soc. Franç. Phot.*, 1939, 1, n° 1 du 1-5 janvier).

40. Sur la substitution des matières colorantes à l'argent des images photographiques pour l'obtention d'images négatives ou positives (*XVIII^e Congrès de Chimie industrielle* de Nancy, *Chimie et Industrie*, 40 p., 1240, décembre 1938).

41. Transformation chimique de l'argent d'une image photographique (*Chimie et Industrie*, t. 43, 632, 20 avril 1940).

C. — TRAVAUX SUR LES AFFAIBLISSEURS ET LES RENFORÇATEURS.

1. Action curieuse du persulfate d'ammoniaque sur l'argent des phototypes et utilisation de cette action (*Comptes rendus de l'Acad. des sciences et Bull. Soc. Franç. Phot.* du 5 août 1898, p. 395, en collaboration avec A. et L. Lumière).

2. Sur l'emploi de l'iodure mercurique comme renforçateur (*Bull. Soc. Franç. Phot.*, 1899, p. 472, en collaboration avec A. et L. Lumière).

3. Sur l'emploi des sels au maximum comme affaiblisseurs des images aux sels d'argent (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 2 février 1900, p. 103, en collaboration avec A. et L. Lumière).

4. Les affaiblisseurs des images argentiques (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 7 décembre 1900, vol. 1901, p. 31, en collaboration avec A. et L. Lumière).

5. Action comparée des affaiblisseurs et influence de la composition du développeur sur les résultats obtenus dans l'affaiblissement des phototypes (*Moniteur Scient. Quesneville*, 1901, tome 11, p. 752, et *Moniteur de la Phot.*, 1901, p. 307, en collaboration avec A. et L. Lumière).

6. Sur l'emploi des quinones et de leurs dérivés sulfoniques pour l'affaiblissement des images photographiques aux sels d'argent (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 21 octobre 1910, p. 392, en collaboration avec A. et L. Lumière).

7. Sur l'emploi des quinones et de leurs dérivés sulfoniques pour renforcer les images argentiques et pour les virer en différentes couleurs (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 21 octobre 1910, p. 360, en collaboration avec A. et L. Lumière).

8. Sur l'action des quinones et de leurs dérivés sulfoniques sur les images argentiques (*Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, 1910, tome 151, p. 616).

9. Action de la quinone et de la quinone sulfonique sur l'argent divisé, en présence des sels halogénés alcalins (*Bull. Soc. Chim. de France*).

10. Sur un nouveau mode de renforcement au chrome des images argentiques par l'emploi des chlorochromates (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 27 juin 1918, p. 22, en collaboration avec A. et L. Lumière).

11. A propos de l'action du persulfate d'ammoniaque sur l'argent des phototypes et des anomalies observées dans l'emploi de ses solutions (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 28 janvier 1921, vol. 1922, p. 45, en collaboration avec A. et L. Lumière).

12. Sur les réactions produites dans les divers procédés de dissolution de l'image argentique (*Comptes rendus du IX^e Congrès de Chimie industrielle*, Barcelone, 1929).

13. Comparaison des procédés d'harmonisation des négatifs très contrastés (*Comptes rendus du IX^e Congrès international de Photographie*, 1935).

14. Sur l'obtention d'images à grains fins par développement suivi de renforcement (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 22 janvier 1937, p. 45).

15. Sur un procédé de renforcement des images argentiques à réseau trichrome par mordantage et teinture (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 25 juin 1937, p. 132).
16. Sur un procédé de renforcement des phototypes par fixation des matières colorantes sur l'argent (*Bull. Soc. Franç. Phot.*, en collaboration avec A. et L. Lumière).
17. Fixation des matières colorantes sur les images argentiques positives sur verre et sur film (*Comptes rendus du III^e Congrès de Chimie industrielle*, oct. 1923).

D. — TRAVAUX SUR L'INSOLUBILISATION DE LA GÉLATINE.

1. Sur la réaction acide des aluns et l'influence de cette acidité sur l'insolubilisation de la gélatine dans le cas d'alun de chrome (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 7 novembre 1902, p. 502, et *Bull. Soc. Chim. de France*, 1902, vol. 27, p. 1073, en collaboration avec A. et L. Lumière).
2. Sur la composition de la gélatine insolubilisée par les sels de sesquioxyde de chrome et la théorie de l'action de la lumière sur la gélatine additionnées de chromates métalliques. (1^{re} communication, *Bull. Soc. Chim. de France*, 1903, vol. 29, p. 1077, en collaboration avec A. et L. Lumière).
3. Sur la composition de la gélatine imprégnée de bichromate de potassium, insolubilisée par la lumière et sur la théorie de cette insolubilisation (*Bull. Soc. Chim. de France*, 1905, tome 33, p. 1032, en collaboration avec A. et L. Lumière).
4. Sur la composition de la gélatine insolubilisée par la lumière en présence de l'acide chromique et des principaux chromates métalliques (*Bull. Soc. Chim. de France*, 1905, tome 33, p. 1040, en collaboration avec A. et L. Lumière).
5. Sur la composition de la gélatine bichromatée insolubilisée spontanément dans l'obscurité (*Bull. Soc. Chim. de France*, 1906, p. 14, en collaboration avec A. et L. Lumière).
6. Sur l'insolubilisation de la gélatine par les produits d'oxydation à l'air des corps à fonction phénolique (*Bull. de la Soc. Chim. de France*, 1906, p. 600).
7. Sur l'insolubilisation de la gélatine dans l'eau bouillante par les révélateurs à fonction phénolique et, en particulier, par l'acide pyrogallique (*Bull. Soc. Chim. de France*, 1906, p. 676, en collaboration avec A. et L. Lumière).
8. Action des aluns et des sels d'alumine sur la gélatine (*Bull. Soc. Chim. de France*, 1906, vol. 35, p. 872, en collaboration avec A. et L. Lumière).
9. Sur l'insolubilisation de la couche gélatinée des plaques ou des papiers photographiques dans le bain de fixage; 2^o sur l'emploi des aluns de chrome et d'alumine dans les bains de fixage (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 6 juillet 1906, p. 306, et *Bull. Soc. Franç. Phot.* du 6 juillet 1906, p. 323, en collaboration avec A. et L. Lumière).
10. Sur l'insolubilisation de la gélatine par la formaldéhyde (*Bull. Soc. Chim. de France*, 1906, vol. 35, pp. 294 et 467, en collaboration avec A. et L. Lumière).
11. Brevet pour l'emploi des produits d'oxydation des phénols et, notamment, des quinones pour le tannage des peaux (*Brevets français, anglais, italien, allemand, autrichien, belge, américain, espagnol*, 1907, en collaboration avec L. Meunier).
12. Sur les phénomènes de précipitation et d'insolubilisation de la gélatine (*Bull. Soc. Chim. de France*, 1908, vol. 3, p. 743, en collaboration avec A. et L. Lumière).
13. Sur le degré d'imperméabilisation des couches de gélatine additionnées de diverses substances insolubilisantes (*Bull. Soc. Franç. Phot.*, 1910, p. 288, en collaboration avec A. et L. Lumière).
14. Sur l'insolubilisation de la gélatine par la quinone (*Bull. Soc. Chim. de France*).

E. — TRAVAUX DIVERS.

1. Sur la préparation et les propriétés photographiques de quelques diazo et tétrazo-sulfites alcalins (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 7 février 1896, p. 195, en collaboration avec A. et L. Lumière).
2. Emploi des matières colorantes dans la reproduction photographique des couleurs (*Revue génér. des matières colorantes*, 1897).
3. Sur l'emploi des poudres Éclair comme source de lumière dans la photographie sur plaques autochromes (*Bull. Soc. Franç. Phot.*, 1910, p. 285, et *Penrose's pictorial annual* 1910, en collaboration avec A. et L. Lumière).
4. Sur la résistance de la gélatine à l'action désorganissante des alcalis (*Bull. Soc. Franç. Phot.*, du 19 avril 1912 p. 159, en collaboration avec A. et L. Lumière).
5. Déshydratation rapide de la gélatine en vue de la dessiccation immédiate d'un phototype (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 28 mars 1912, p. 133, en collaboration avec A. et L. Lumière).
6. Emploi des matières colorantes en photographie (*Revue Chimie et Industrie*, 1918, vol. 1, pp. 492, 128 T).

7. Sur la fonction désensibilisatrice des colorants aziniques (*Comptes rendus du Congrès International de Photographie*, juin 1925, en collaboration avec A. et L. Lumière).

8. A propos des sensibilisateurs photographiques de la gélatine (*Revue Franç. Phot.* du 15 octobre 1925, p. 291, et septembre 1925, en collaboration avec A. et L. Lumière).

9. Sur l'absorption de l'humidité de l'air par les sels de sodium anhydres employés en photographie (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 20 octobre 1926, p. 309, en collaboration avec A. Lumière).

10. La chimie et les produits photographiques (Edition de la *Soc. Chimie Indust.*, 1928, publication faite pour le centenaire de Berthelot).

11. Sur l'utilisation des composés organiques comme substances sensibles photographiques (*Revue Chimie et Industrie*, 1928, vol. 2, p. 216, 48 T).

12. Sur un procédé de dosage rapide de l'argent des émulsions des images dans les plaques et papiers photographiques (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 23 octobre 1931, p. 232).

13. Sur les substances utilisables pour le glaçage des épreuves photographiques sur papier gélatiné (*Bull. Soc. Franç. Phot.*, 1934).

14. Sur l'emploi des produits « mouillants » pour le glaçage des épreuves photographiques sur papier gélatiné (*Bull. Soc. Franç. Phot.*, 1936).

15. Le rôle de la chimie dans l'évolution du progrès en photographie et en cinématographie (*Comptes rendus du Congrès de Chimie internationale de Rome*, 1938).

II. — TRAVAUX DE CHIMIE GÉNÉRALE ET DE CHIMIE APPLIQUÉE

A. — CHIMIE MINÉRALE.

1. Action du permanganate de potassium sur les acides organiques. Obtention de nouveaux sels manganiques (*Bull. Soc. Chim. de France*, 1892, vol. 7, p. 738 en collaboration avec A. et L. Lumière).

2. Sur la préparation du chlorure plombico-ammoniacal (*Bull. Soc. Chim. de France*, 1903, tome 29, p. 455, et *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, en collaboration avec Trawitz).

3. Action du persulfate d'ammoniaque sur les oxydes métalliques (*Bull. Soc. Franç. Phot.*, 1903, en collaboration avec A. et L. Lumière).

4. Sur la préparation et les propriétés d'un oxybromure d'argent (*Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, 1912, tome 154, p. 355).

5. Sur la préparation et les propriétés du chlorure plombico-ammoniacal (*Bull. de la Soc. Chim. de France*, 1926, vol. 39, p. 552 et 647; vol. 40, p. 414, en collaboration avec Tatu).

5 bis. Contribution à l'étude des causes d'instabilité des solutions d'hydrosulfite de soude et des procédés de stabilisation de ces solutions (*Comptes rendus du X^e Congrès de Chimie industrielle de Paris*, octobre 1931, en collaboration avec Kalmar).

B. — CHIMIE ORGANIQUE

1. Synthèse de la métaphénylène-diamine par la résorcine et l'ammoniaque (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1889, tome 119, p. 814).

2. Synthèse de la dioxydiphénylamine et d'une matière colorante brun rouge (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1889, tome 119, p. 946).

3. Sur la pureté du benzène (*Berichte d. deutsch. chemisch. Gesellschaft*, 1891, tome 1, p. 788, en collaboration avec Liebermann).

4. Sur la réduction des dérivés nitrés aromatiques en liqueur neutre et la formation des hydroxylamines aromatiques (*Bull. Soc. Chimique de France*, 1894, vol. II, p. 1038, en collaboration avec A. et L. Lumière).

5. Sur une réaction des aldéhydes et des acétones (*Bull. Soc. Chimique de France*, 1897, vol. 19, p. 134, en collaboration avec A. et L. Lumière).

6. Sur les combinaisons des matières colorantes basiques avec les matières colorantes acides (*Bull. Soc. Chimique de France*, 1900, tome 23, p. 529).

7. Sur la combinaison non colorante du tétrazotolylsulfite de sodium avec le B-naphtylamine-éther et sa transformation en matière colorante (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1901, tome 133, p. 38; *Moniteur Scient. Quesneville*, 1902, vol. 11, p. 522, en collaboration avec Blanc).

8. Sur les combinaisons du tétrazoditolylsulfite de sodium avec les amines aroma-

tiques et les phénols et leur transformation en colorants azoïques (*Bull. Soc. Chimique de France*, tome 27, p. 747; *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1902, tome 134, p. 1068, en collaboration avec Biot).

9. Sur une nouvelle méthode de chloruration des carbures aromatiques (*Bull. Soc. Chimique de France*, 1903, vol. 29, pp. 183 et 221; *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, en collaboration avec Biot).

10. Sur la chloruration des carbures aromatiques substitués par le chlorure plombico-ammoniacal (*Bull. Soc. Chimique de France*, 1903, vol. 29, pp. 224, 260 et 261; *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1903, tome 136, p. 240, en collaboration avec Trawitz).

11. Synthèse de sucres à partir du trioxyméthylène et du sulfite de soude (*Bull. Soc. Chimique de France*, 1904, tome 31, p. 434; *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1904, tome 138, p. 1225, en collaboration avec Gibello).

12. Sur de nouveaux polymères de la formaldéhyde (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1904, tome 138, p. 1052, en collaboration avec Gibello).

13. Action du sulfite de soude sur l'éthanal (*Bull. Soc. Chimique de France*, 1905, tome 33, pp. 675 et 1312, en collaboration avec Bardin).

14. Obtention des sulfamates aromatiques par réduction des dérivés nitrés avec l'hydrosulfite de soude (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1906, tome 142, p. 1052, en collaboration avec Bloch).

15. Obtention des sulfamates aromatiques et des amines sulfoniques par l'action de l'hydrosulfite de soude sur les dérivés nitrés (1^{re} communication : *Bull. Soc. Chimique de France*, 1907, tome 1, p. 320, en collaboration avec Bloch).

16. Action de l'hydrosulfite de soude sur les dérivés nitrés; carbures dinitrés (2^e communication : *Bull. Soc. Chimique de France*, 1908, tome 3, p. 497, en collaboration avec Noël).

17. Sur la formation d'acide cyanhydrique dans l'action de l'acide nitrique sur les phénols et les quinones (*Bull. Soc. Chimique de France*, 1909, vol. 15, p. 489; *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1909, tome 148, p. 286, en collaboration avec Poizat).

18. Sur l'oxydation des dérivés nitrés et nitrosés aromatiques par le persulfate d'ammoniaque (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1909, tome 148, p. 1116; *Congrès de Chimie appliquée de Londres*, en collaboration avec Poizat).

18 bis. — Sur la préparation directe des combinaisons des dérivés sulfoniques avec les bases minérales et organiques à partir du produit brut de la sulfonation (*Bull. Soc. Chimique de France*, 1911, tome 9, p. 247, en collaboration avec Poizat).

19. Action de l'acide chlorhydrique sur la quinone sulfonique (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1913, tome 156, p. 901).

20. Préparation de la benzoquinone sulfonique (sel de sodium) (*Bull. Soc. Chimique de France*, 1913, tome 13, p. 49, en collaboration avec Poizat).

21. Sur les hydroquinones monochlorosulfoquinones (*Bull. Soc. Chimique de France*, 1913, tome 13, p. 486, en collaboration avec Paris).

22. Sur les hydroquinones monobromosulfoniques et leur transformation en monobromosulfoquinones (*Bull. Soc. Chimique de France*, 1914, tome 15, p. 121, en collaboration avec Paris).

23. Action du sulfite de soude sur le nitrobenzène (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1922, tome 174, p. 296, en collaboration avec Vignat).

24. Antioxygènes et antioxydants (*Bull. Soc. Chimique de France*, 1922, tome 31, p. 672 et 752, en collaboration avec Sisley).

25. Sur l'oxydation à froid des matières colorantes en milieu acide en vue de leur décoloration par l'hypochlorite de soude. A. — Oxydation des nitrophénols et des amines nitrées (*Bull. Soc. Chimique de France*, 1926, tome 39, p. 870, en collaboration avec Chaix).

26. Sur l'oxydation à froid en milieu acide des colorants azoïques par l'eau de Javel (*Bull. Soc. Chimique de France*, 1926, tome 39, p. 1204, en collaboration avec Chaix).

27. Sur les réactions engendrées par les hypochlorites, dans la décoloration à froid en milieu acide des matières colorantes (*Bull. du Congrès pour l'avancement des sciences*, 1926).

28. Action de la lumière sur les matières colorantes nitrées (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 5 décembre 1927, p. 1279, tome 185, en collaboration avec Mounier).

29. Action de la lumière sur les dérivés diazoïques (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1928, tome 186, p. 953, en collaboration avec Mounier).

30. Sur la réduction des matières colorantes nitrées par l'hydrosulfite de soude (*Bull. Soc. Chimique de France*, avril 1930, tome 47, p. 513, en collaboration avec Blanc).

31. Sur la réduction par l'hydrosulfite de soude des matières colorantes à chromophore azoté (*Bull. Soc. Chimique de France*, septembre 1930, tome 47, p. 513, en collaboration avec Blanc).

32. Conférence sur : Destruction et formation photochimique des matières colorantes artificielles (*Bull. du Congrès de Chimie de l'Industrie textile* à Lyon, octobre 1930).

33. Contribution à l'étude des produits de réduction des colorants à chromophore azote, par l'hydrosulfite de soude (Conférence faite au *Congrès international des Chimistes de l'Industrie textile et de la couleur*, mai 1931).

34. Sur la fabrication du dinitrophénol et des explosifs DD (*Revue Chimie et Industrie*, article de L. Desvergues, vol. 26, n° 3, p. 507 (1931), vol. 26, n° 6, p. 1271 (1931, vol. 27, n° 2, p. 278 (1932), vol. 27, n° 3, p. 527 (1932)).

35. Destruction et formation de matières colorantes par l'action de la lumière et nature des réactions photochimiques produites par les radiations ultra-violettes (*Revue générale des Matières colorantes* (1940), 44, n° 516-517, 1-4, 45-46 de janvier-février).

C. — CHIMIE ANALYTIQUE.

1. Sur le dosage de la formaldéhyde et de ses polymères (*Bull. de la Soc. Chimique de France*, tome 31, p. 691, en collaboration avec Gibello).

2. Sur le dosage de l'éthanal (*Bull. Soc. Chimique de France*, 1905, tome 33, p. 1000, en collaboration avec Bardin).

3. Sur un nouveau procédé de dosage de l'acide hydrosulfureux dans les hydrosulfites et dans leurs combinaisons avec la formaldéhyde (*Bull. Soc. Chimique de France*, 1906, tome 35, pp. 293 et 467, en collaboration avec Bloch).

4. Appareil continu pour la préparation de l'oxygène pur, utilisable dans l'analyse organique (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1907, tome 144, p. 80; *Bull. Soc. Chimique de France*, 1907, en collaboration avec Poizat).

5. Sur le dosage de l'azote nitrique par réduction de l'acide nitrique avec la poudre d'aluminium (*Bull. Soc. Chimique de France*, 4^e série, tome 45, p. 463, 1929).

D. — CHIMIE PHYSIQUE, FLUORESCENCE ET ÉLECTROCHIMIE.

1. Sur l'oxydation électrolytique du benzène en vue de sa transformation en quinone et sur la réduction électrolytique de la quinone (*Bull. Soc. Chimique de France*, 1923, 4^e série, E, 33, p. 449, en collaboration avec Miodon).

2. Sur la fluorescence des principales substances révélatrices photographiques (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 24 avril 1925, p. 112; *Bull. Soc. Chimique de France*, 1925, tome 37, p. 690 et 700, en collaboration avec A. et L. Lumière).

3. Sur la fluorescence des colorants artificiels à la lumière de Wood et son utilisation dans l'analyse des matières colorantes (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1929, tome 188, p. 714; *Bull. Soc. Chimique de France*, 1929, tome 45, p. 621 et tome 46, p. 1159, en collaboration avec Blanc).

4. Sur l'eau de cristallisation dans les composés minéraux et organiques (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, avril 1930, tome 190, p. 1131; *Bull. Soc. Chimique de France*, 1930, vol. 47, p. 690, en collaboration avec Brissaud).

E. — TANNERIE.

1. Sur un nouveau procédé de tannage (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* 1908, tome 146, p. 986, en collaboration avec L. Meunier).

2. Sur la théorie du tannage (Mémoire présenté à la Société Chimique de France ayant obtenu le prix du Syndicat des Cuirs et Peaux, 1908, en collaboration avec L. Meunier).

3. Étude du mécanisme qui préside à l'insolubilisation de la fibre dans le tannage au tannin, à l'huile, à l'alun, au chrome, etc... (*Moniteur scientifique Quesneville*, en collaboration avec L. Meunier).

4. Formation du cuir par déshydratation (*Journal Le Cuir et Collégium*, 1912, en collaboration avec L. Meunier).

5. Le tannage par les halogènes (*Bull. Soc. Chimique de France*, 1912, en collaboration avec L. Meunier).

APPLICATION DES SPECTRES D'ABSORPTION INFRAROUGES A L'ANALYSE DES HYDROCARBURES ET A LA DÉTERMINATION DE LEUR STRUCTURE MOLÉCULAIRE

Conférence faite devant la Société Chimique de France, le 23 Février 1945

par Jean LECOMTE

Directeur de Recherches

On connaît les spectres d'absorption infrarouges de nombreux hydrocarbures aliphatiques, éthyléniques, acétyléniques, aromatiques, cyclaniques, polycycliques, etc. Malgré tout leur intérêt, nous ferons abstraction, dans cet exposé, des travaux exécutés à l'étranger, à cause de l'impossibilité de traiter un aussi vaste sujet dans le cadre de ce qui nous est réservé, et nous nous bornerons ici aux déterminations qui se sont poursuivies depuis une vingtaine d'années au Laboratoire des Recherches physiques à la Sorbonne. Ces études ont été effectuées non seulement par nous-mêmes, mais encore par un ensemble de chercheurs, dont on trouvera les noms dans les pages qui suivent, les uns ou les autres ayant travaillé seuls ou en collaboration. Plusieurs centaines d'hydrocarbures ont été ainsi examinés dans un vaste domaine spectral infrarouge. Si ce chiffre peut paraître faible, en comparaison des très nombreux hydrocarbures que l'on sait préparer actuellement, nous possédons néanmoins, grâce aux travaux exécutés au Laboratoire des Recherches physiques par « l'équipe de l'infrarouge », une somme de résultats plus que suffisante pour montrer l'intérêt que peuvent présenter les spectres d'absorption infrarouges en vue de l'analyse des hydrocarbures et de la détermination de leur structure moléculaire. Étant donné la place dont nous disposons, on ne doit pas non plus s'attendre à trouver ici un catalogue des spectres étudiés, mais une sélection appliquée à l'étude de problèmes déterminés.

Sans compter une brève conclusion, nous diviserons cet exposé en quatre parties, dont la troisième sera la plus importante :

I. Conditions à observer pour obtenir des spectres d'absorption infrarouges utilisables pour l'étude des hydrocarbures.

II. Raisons pour lesquelles le recours au domaine spectral des grandes longueurs d'onde donne de bons résultats, principalement avec les hydrocarbures.

III. Étude des résultats expérimentaux obtenus pour diverses catégories d'hydrocarbures, purs ou en mélange.

IV. Interprétation sommaire des spectres du point de vue de la théorie des vibrations moléculaires et application à la détermination de la structure des hydrocarbures.

I

Lorsqu'on se propose de mesurer les spectres d'absorption infrarouges de composés organiques et minéraux, et en particulier d'hydrocarbures, il ne suffit pas de choisir une épaisseur convenable du produit à examiner, de l'étudier avec un spectrographe de construction appropriée dans une partie quelconque du domaine infrarouge. En procédant de cette manière, on risque d'aboutir à des spectres d'absorption qui se présentent comme complètement inutilisables en vue de l'analyse des substances et de la détermination de leur structure.

a) *Dispersion du spectromètre.* — Un des résultats les plus importants, qui ont été obtenus au cours de vingt-cinq années de recherches, consiste à préciser les conditions de dispersion dans lesquelles doivent s'effectuer obligatoirement les mesures, si l'on ne veut pas s'exposer à des échecs. Il faut que la dispersion du spectromètre utilisé se présente comme d'autant plus grande à mesure que la zone infrarouge étudiée se place plus près du spectre visible.

La précision des déterminations, exprimée non plus en longueurs d'onde mais en fréquences, ou en nombres d'ondes, doit être la même dans tout le spectre infrarouge (*). Cette condition impérative conduit à diviser notre domaine invisible en tranches, dont chacune correspond à l'emploi convenable d'un spectromètre. Pour cette raison, il existe à la Sorbonne une dizaine d'instruments qui permettent de parcourir toute la gamme des radiations comprises entre le visible et 90 μ .

environ. Jusqu'ici, les déterminations d'ensemble, poursuivies sur les hydrocarbures du point de vue analytique, ne dépassent pas les longueurs d'onde de $25\ \mu$ environ, mais des mesures isolées, effectuées par M. Parodi, indiquent que la région de 25 à $90\ \mu$ ne semble pas dépourvue d'intérêt. On s'explique ainsi pourquoi il n'est pas hors de propos, comme on pourrait le penser *a priori* par suite des différences entre les pouvoirs dispersifs, de rapprocher les spectres, obtenus vers $1\ \mu$ avec un réseau de Rowland, de ceux que donne vers $10\ \mu$ un seul prisme de sel gemme par exemple : pratiquement on arrive dans les deux cas à une précision de quelques cm^{-1} dans la position des maxima, c'est-à-dire à des résultats parfaitement comparables.

Pour la résolution d'un problème déterminé, il s'avère d'ailleurs parfaitement inutile de s'adresser successivement aux différents spectromètres. Nous voulons seulement indiquer, avec toute l'insistance possible, qu'il vaut infiniment mieux se limiter à une zone infrarouge très restreinte, correctement étudiée, que de vouloir étendre les mesures à une gamme plus étendue de radiations, examinées avec une dispersion quelconque. Pour montrer la justesse de ces conclusions, il suffit de se rappeler les très intéressants résultats qui ont été obtenus dans des domaines fort limités respectivement par P. Barchewitz entre le visible et $0,9\ \mu$ environ, par M^{me} Freymann et R. Freymann entre $0,9$ et $1,2\ \mu$, par Yeou Ta entre $1,2$ et $2,5\ \mu$ etc.

b) *Choix d'une région spectrale.* — Une fois admis ce point capital concernant la dispersion du spectromètre, nous devons nous demander quelle région il convient de choisir de préférence à une autre pour l'examen d'une question déterminée. Ici la règle à suivre ne se présente plus comme impérative, et nous nous bornerons à indiquer les directives générales. S'il s'agit de mettre en évidence de faibles différences entre les composés voisins (isomères, homologues), on s'adresse de préférence à une région située au delà de $8\ \mu$. Pour déterminer la présence ou l'absence d'une fonction chimique, on pourra se limiter à une partie du domaine compris entre le visible et $8\ \mu$. Dans tous les cas, de bons résultats s'obtiennent, quelle que soit la partie du spectre infrarouge choisie, à condition de l'utiliser convenablement.

On doit seulement tenir compte de ce que l'intensité des sources d'infrarouge diminue assez vite lorsque l'on dépasse des longueurs d'onde de quelques microns. Ainsi la lampe Nernst, qui représente une des meilleures sources, au moins entre 3 et $20\ \mu$, tant par l'intensité et par la constance de son émission que par la facilité de son emploi, peut se comparer sensiblement à un corps noir à $2.200\ \text{K}$, avec un maximum d'émission vers $\lambda_m = 1,31\ \mu$. A $6,55\ \mu$ ($5\ \lambda_m$), $13,1\ \mu$ ($10\ \lambda_m$), $19,6\ \mu$ ($15\ \lambda_m$) l'émission représente $2,68$, $0,223$ et $0,0478$ 0/0 de l'émission maximum, toutes les autres conditions étant égales par ailleurs. Ces nombres indiquent que l'on ne pourra songer à s'avancer vers des longueurs d'onde relativement grandes, que si l'on possède un récepteur de sensibilité suffisante.

Un autre facteur entre aussi en jeu pour choisir une portion du spectre infrarouge plutôt qu'une autre. La quantité de substance requise diminue en effet très vite, dès que l'on atteint des longueurs d'onde de quelques microns. Pour des liquides, alors que de bons spectres exigent vers $0,9$ à $1\ \mu$ des couches de l'ordre d'une ou plusieurs dizaines de centimètres, il suffit vers $2\ \mu$, d'épaisseur de l'ordre du millimètre et, au delà de $3\ \mu$, généralement on s'adresse à des cuves de quelques centièmes de millimètres de profondeur. Si l'on ne dispose que d'une très faible quantité de substance, quelques mm^3 ou quelques milligrammes, on sera automatiquement orienté vers la partie du spectre infrarouge relativement éloignée du visible.

Pour résumer ces deux paragraphes : le problème à résoudre, la sensibilité du récepteur dont on dispose, et l'abondance des produits permettront de choisir la ou les zones spectrales les mieux appropriées. A ce moment, la dispersion du spectromètre à utiliser se trouve fixée par des règles strictes.

c) Les spectromètres infrarouges sont d'un type un peu spécial et demandent une description rapide. Comme on le sait, dès que l'on dépasse des longueurs d'onde de 1 ou $2\ \mu$, les lentilles, à cause de leur manque d'achromatisme et de l'absorption des substances utilisées à leur confection, se trouvent remplacées par des miroirs métallisés. Ceux-ci, d'une part, se présentent comme achromatiques et, d'autre part, réfléchissent presque sans perte les radiations infrarouges, car, dans cette région, le pouvoir réflecteur des métaux se rapproché de 100 0/0.

Dans un premier modèle, les radiations issues d'une source A (fig. 1) sont concentrées sur la fente F_1 , par le miroir concave M, rendues parallèles par le miroir concave M_1 et se trouvent concentrées, par le miroir concave M_2 , sur le récepteur R. Toutes les parties restent fixes, sauf la plate-forme — mobile autour de l'axe O —

(*) Rappelons que les fréquences de vibrations se traduisent par de grands nombres, aussi a-t-il semblé plus commode de recourir au nombre des ondes refermées dans une longueur déterminée, un centimètre, par exemple. Dès lors, au lieu de parler d'une fréquence de 3.10^{14} vibrations par seconde, correspondant à une longueur d'onde de $1\ \mu$, on note un nombre d'ondes de $10.000\ \text{cm}^{-1}$. On passe du nombre d'ondes à la fréquence en multipliant le premier par 3.10^{10} (vitesse de la lumière en cm).

qui porte le prisme P à 60° et le miroir plan m . Suivant la remarque de Wadsworth, si le système a été réglé de manière à ce qu'une radiation, visible par exemple, traverse le prisme au minimum des déviations, seules atteindront le récepteur R les radiations visibles ou invisibles qui auront satisfait à la même condition.

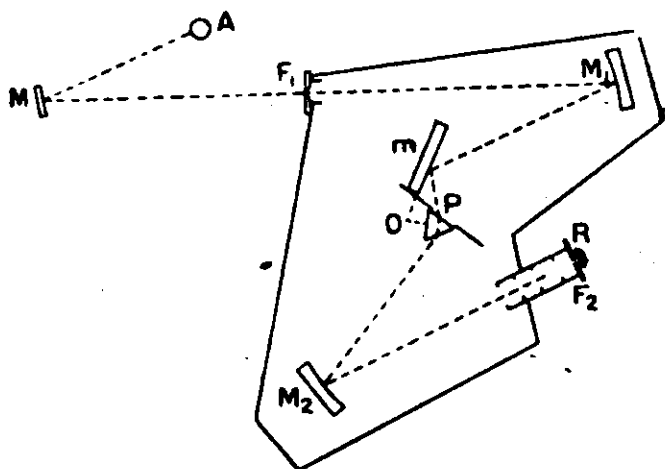


FIG. 1. — Spectromètre à prisme du type de Wadsworth.

Un autre montage se présente dans la partie gauche de la figure 2. Les radiations venant de la source entrent dans le spectromètre dans la fente S , sont rendues parallèles dans le miroir M_1 , traversent deux prismes à 30° et se trouvent concentrées sur le récepteur P par le miroir concave M_2 . On règle l'instrument de manière à ce que le premier prisme A soit abordé normalement, et à ce que seules les radiations, sortant normalement du deuxième prisme B , atteignent le récepteur (on fait le réglage pour une radiation visible). La plate-forme $CDEFG$ étant mobile autour de l'axe O et solidaire du levier L , lorsque celui-ci tourne, le spectre défile sur le récepteur. Avec les deux spectromètres, la cuve contenant la substance à étudier se place de préférence devant la fente d'entrée.

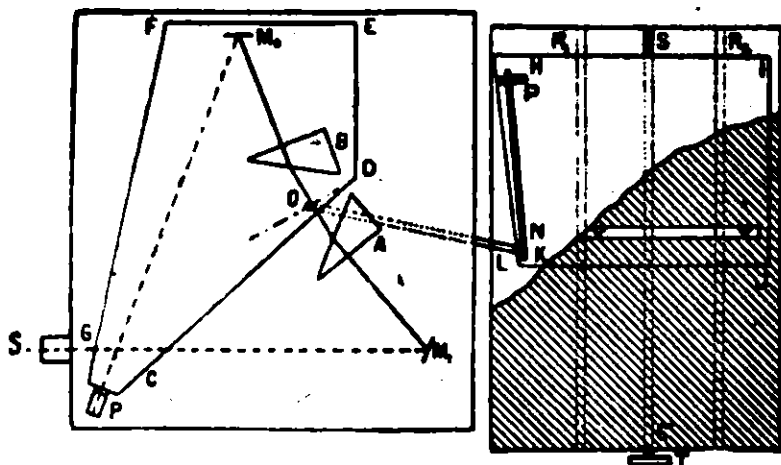


FIG. 2. — Spectromètre enregistreur pour l'infrarouge (Lambert et Lecomte).

Dans le choix des prismes, on doit tenir compte, non seulement de la zone dans laquelle ils n'absorbent pas, mais encore de leurs propriétés dispersives. Toutes les substances possèdent un minimum de dispersion; il correspond à une zone dans laquelle on doit éviter leur emploi. Ainsi le sel gemme, qui absorbe assez peu entre le visible et $16\ \mu$ environ pour que l'on puisse l'utiliser à confectionner des prismes, disperse très mal dans la région de $2,5\ \mu$ et ne devient intéressant qu'au delà de $8\ \mu$ environ. Dans le tableau (fig. 3), on a reporté, au moyen d'un trait fin, les régions d'utilisation possible et, au moyen d'un trait fort, les zones de meilleure application. Dans ces dernières, ainsi que l'ont montré Czerny et Röder (fig. 4), on arrive, pour un prisme à 60° de 5 cm de côté, au même pouvoir séparation théorique, quelle que soit la substance dans laquelle il a été taillé; c'est-à-dire à $1\ \text{cm}^{-1}$ environ. Mais la région spectrale correspondante varie de $4\ \mu$ pour le quartz à environ $30\ \mu$ pour KI.

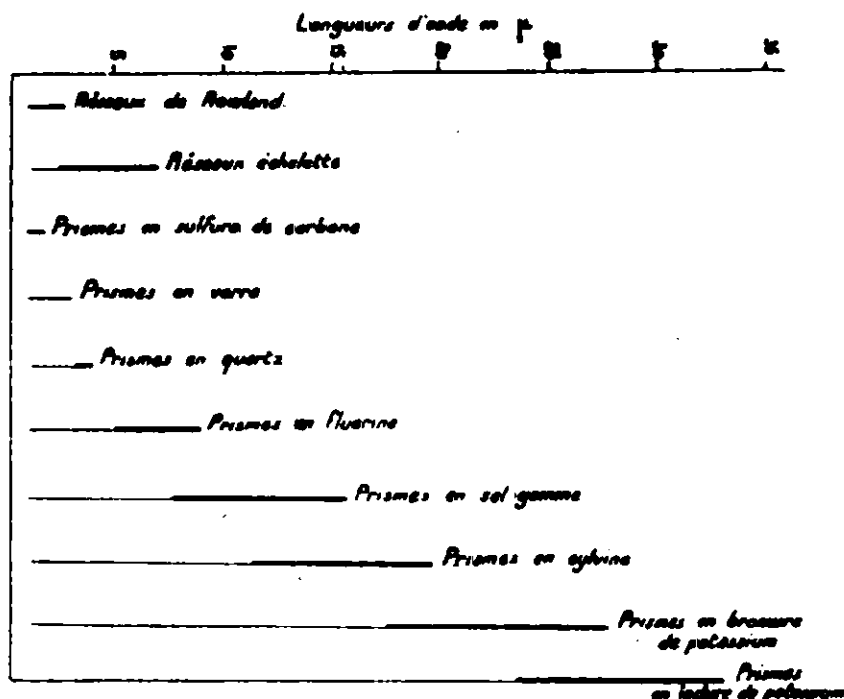


FIG. 3. — Zones d'utilisation des prismes et des réseaux (en trait fin). Zones de meilleure utilisation (en trait large).

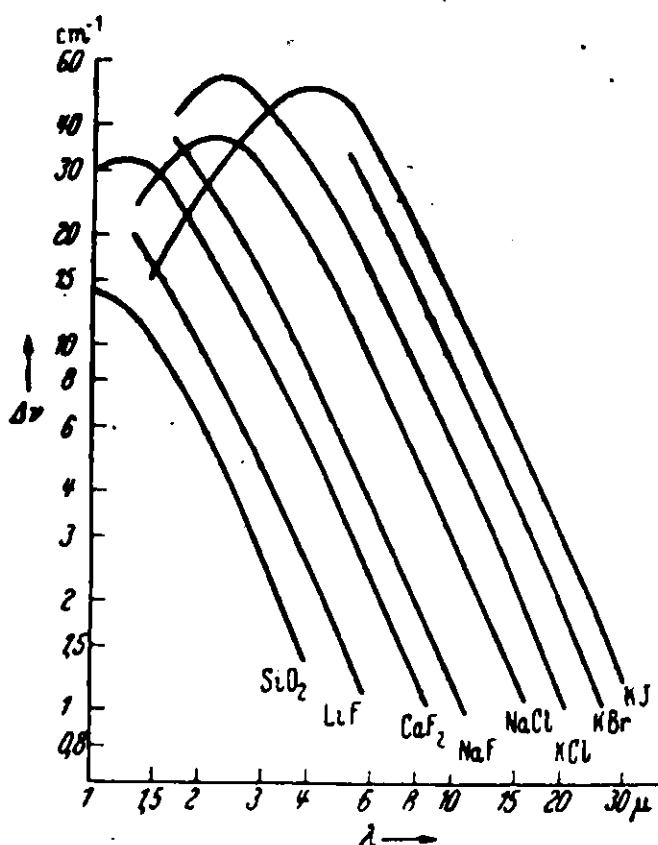


FIG. 4. — Valeur minimum de $\Delta\nu$ en cm^{-1} que l'on peut atteindre avec un prisme de 5 cm de base (d'après Czerny et Röder) (λ , longueur d'onde, ν , nombre d'ondes).

Le plan d'un spectromètre à réseau par réflexion (le seul utilisable en raison de l'absorption qu'exercerait le support sur lequel serait tracé un réseau par transmission) s'obtient immédiatement en remplaçant dans la disposition employée habituellement pour le visible, les lentilles par des miroirs. Indiquons seulement que le réseau de Rowland, à grand nombre de traits, devient inutilisable au delà de 2 ou 2,5 μ , en raison de la perte d'énergie qu'il occasionne. Au delà de ce point,

on recourt à des réseaux de construction spéciale du type « echelette » où l'on peut, par un artifice de tracage, concentrer dans un ou deux spectres, presque toute l'énergie disponible pour une région infrarouge déterminée. Ce résultat se présente comme particulièrement précieux, car, en raison de leur nombre assez faible de traits au millimètre, les réseaux utilisés dans l'infrarouge proche et moyen donnent de multiples spectres, ce qui provoquerait une dissipation d'énergie s'il s'agissait d'un réseau ordinaire au lieu d'un réseau « echelette ». Pour l'infrarouge éloigné (au delà de $25\ \mu$) Parodi et Barchewitz ont recouru, au Laboratoire des Recherches physiques, à un réseau à fils métalliques (tendus parallèlement entre eux à des distances équidistantes) et un réseau lamellaire est en construction. Il faut noter, en passant, qu'un spectromètre portant un réseau se présente toujours comme infiniment moins lumineux que s'il était muni d'un prisme. Par suite, dès que l'on s'éloigne au delà de 2 ou $3\ \mu$, le recours à un réseau correspond à une telle dissipation d'énergie, qu'on rencontre des problèmes de détection extrêmement ardues.

En partant du principe que « si l'on atteint le plus on peut le moins », il se pose la question de savoir pourquoi, dans tous les cas, on ne choisirait pas de préférence une dispersion aussi grande que possible, c'est-à-dire un spectromètre avec un réseau portant de nombreux traits au millimètre. D'une part, ainsi que nous l'avons déjà signalé, la faiblesse de l'énergie disponible risque de rendre les mesures « acrobatiques » sinon impossibles. De plus, d'autre part, pour des bandes larges sans structure fine, comme celles que donnent la plupart des liquides et des solides, l'emploi d'un réseau ne fournira pas une beaucoup meilleure définition. L'étalement du spectre pourra même conduire à passer à côté de résultats d'ensemble, comme on le dit : « les arbres empêchent parfois de voir la forêt ».

On ne saurait trop recommander de procéder par enregistrement du spectre, c'est-à-dire plus exactement d'enregistrer, sur une émulsion sensible, les elongations de l'appareil récepteur (dans notre cas celles du galvanomètre relié à la pile thermo-électrique) pour les positions successives de ce récepteur dans le spectre. Lorsque l'on déterminait visuellement les intensités des radiations correspondant aux diverses longueurs d'onde, il fallait environ un après-midi de mesures pénibles pour parcourir la région 8 à $15\ \mu$. Le temps nécessaire se tient entre 1/4 d'heure et 1/2 heure avec l'enregistrement. En plus des avantages de facilité et de rapidité celui-ci conduit à une précision bien plus grande que les déterminations visuelles; il laisse de plus un document permettant de faire la discussion de la mesure, et ce n'est que de cette manière que l'on peut assurer l'existence de bandes faibles, qui auraient été prises pour des erreurs expérimentales, ou de déceler les perturbations accidentelles, survenues au cours d'une expérience.

Aussi presque tous les spectromètres du Laboratoire des Recherches physiques à la Sorbonne sont-ils équipés avec un dispositif d'enregistrement automatique. Plusieurs combinaisons ont été appliquées avec succès. Elles diffèrent entre elles par la manière dont se fait la liaison entre le spectromètre et l'émulsion sensible.

Avec le spectromètre du type à bras fixes, décrit dans la figure 1, la plate-forme mobile, qui porte le prisme et le miroir plan de Wadsworth, se trouve surmontée d'un miroir vertical M, qui tourne avec elle (fig. 5). Ce miroir M reçoit l'image du

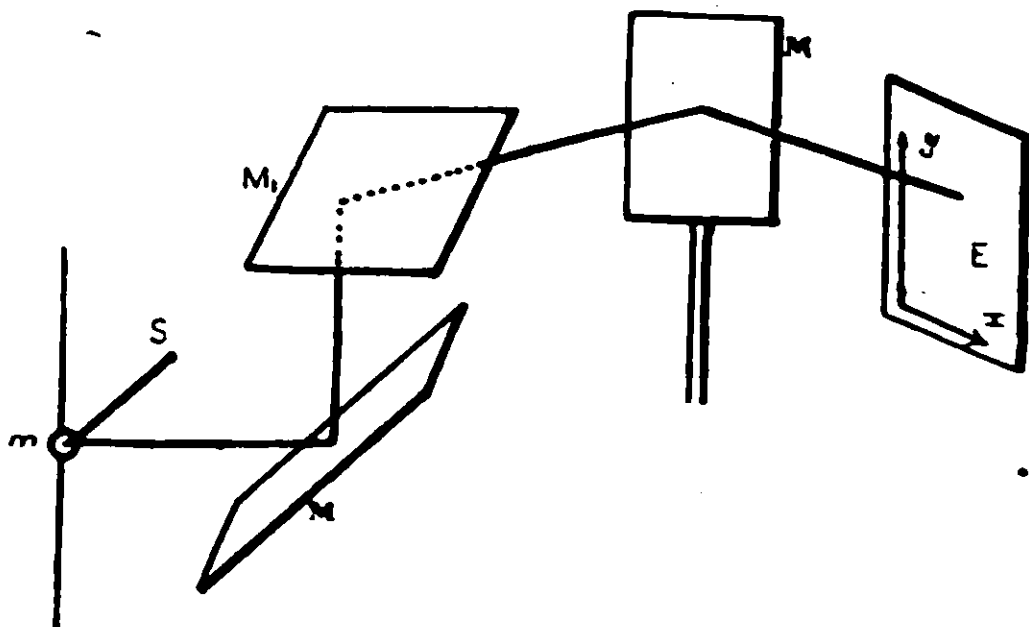


FIG. 5. — Dispositif enregistreur (d'après J. Lecomte)
(le miroir, noté M, qui se place entre les miroirs m et M, doit être appelé M₁.)

spot du galvanomètre représenté par son miroir m et relié au récepteur (pile thermo-électrique) et la renvoie sur un papier photographique E , maintenu dans une position verticale et fixe à une distance convenable. Celle-ci se détermine de manière que, dans la rotation de la plate-forme, nécessaire pour l'exploration du domaine à étudier, le spot renvoyé sur le miroir M parcourt toute la largeur du papier sensible. Les abscisses de l'enregistrement correspondent ainsi aux longueurs d'onde. Pour que les ordonnées représentent les intensités des radiations dans le spectre, on transforme les mouvements horizontaux du spot, dus à la rotation du miroir m du galvanomètre en mouvements verticaux, en interposant, entre le miroir m du galvanomètre et le miroir M , un système de deux miroirs plans fixes M_1 et M_2 , placés l'un par rapport à l'autre sur un axe vertical, inclinés tous deux à environ 45° sur l'horizontale, et disposés de telle manière que leurs traces soient perpendiculaires entre elles. Le réglage du dispositif est satisfaisant, lorsque la courbe en E correspond à un système d'axes rectangulaires. Au lieu de chacun des miroirs M_1 et M_2 , on peut naturellement recourir à un prisme à réflexion totale convenablement placé. Comme ce dispositif réalise une liaison optique entre le spectromètre et l'enregistreur, aucun retard n'est à craindre.

Dans le deuxième montage (partie droite de la fig. 2) le galvanomètre relié à la pile P inscrit son spot dans la fente UV d'un couvercle, en partie enlevé sur le dessin. Le papier sensible est mobile et porté par la plaque $H I J K$; cette dernière se trouve mise en mouvement par la vis SS' , qui porte à son extrémité la poulie T , reliée à un moteur électrique démultiplié. En avançant, la plaque $H I J K$, par l'intermédiaire de la règle $N P$, repousse le levier L , ce qui a pour conséquence de le faire tourner autour de l'axe O la plate-forme $C D E F G$ du spectromètre, qui est solidaire de L . Dans cette rotation, comme nous l'avons dit, se modifient les longueurs d'onde tombant sur le récepteur P . Ce dispositif simple permet, on le voit, en inclinant d'angles variables, la règle NP , d'obtenir une rotation plus ou moins rapide de l'axe O , c'est-à-dire d'étudier sur un papier sensible, de format déterminé, une région plus ou moins étendue du spectre. La liaison entre le spectromètre et l'enregistreur se fait ainsi mécaniquement sans retard, et on évite le recours à des engrenages ou à des mouvements d'horlogerie, d'un prix élevé dont la marche serait difficile à contrôler avec exactitude.

II

Comment le spectre infrarouge se prête-t-il à l'analyse chimique, et pourquoi, dans l'étude particulière des hydrocarbures, conduit-il à de bons résultats?

a) Dès 1881, Abney et Festing ont montré que certains groupements chimiques correspondaient, dans le proche infrarouge, à des bandes d'absorption caractéristiques, de sorte, qu'inversement, la présence de certains maxima indiquait l'existence de fonctions chimiques déterminées. Cette conclusion, qui n'a jamais été démentie depuis lors, sert de base pour l'application des spectres d'absorption infrarouges à l'analyse chimique.

Voyons comment peut s'effectuer l'identification des bandes d'absorption infrarouges avec la présence de liaisons déterminées. Dans la figure 6, le tétrachlorure de carbone ne présente aucune absorption. On en déduit que des bandes caractéristiques de la liaison $C-Cl$ ne sont pas à chercher dans cette région. Au contraire, la liaison $C-H$ possède des maxima bien marqués vers $0,9$ et $1,02 \mu$, que l'on observe avec le chlorure de butyle, l'alcool butylique normal, etc. (il est facile de s'assurer qu'il ne s'agit pas de bandes provenant de la liaison $C-C$). La comparaison des différents spectres permet d'identifier une bande caractéristique pour le groupement $O-H$ vers $0,96 \mu$, une autre propre au groupement $N-H$ vers $1,04 \mu$ etc. Avec les composés non saturés, tels que l'alcool allylique, apparaissent des bandes près de $0,87$, $1,09$ et $1,11 \mu$, indiquant la présence du groupement $C H =$ et peut-être de $C = C$. Certains de ces maxima apparaissent aussi dans le spectre du benzène, ce qui conduit à les interpréter comme provenant de groupements CH aromatiques. On remarquera en passant que, malgré l'intervalle spectral très réduit que l'on a considéré, des résultats intéressants résultent de cette étude, parce qu'elle a été effectuée avec des conditions correctes de dispersion. Des conclusions analogues se déduisent du reste du spectre.

D'une façon stricte, il n'est pas possible de séparer ainsi la molécule en groupements, mais pratiquement, on trouve que pour beaucoup de ceux-ci, la position des maxima d'absorption reste sans changement notable, quelle que soit la composition du reste de la molécule. *Il existe en outre de nombreuses bandes infrarouges qui reflètent l'ensemble de la structure moléculaire* et qui signalent, par leur variation en position ou en intensité, les moindres modifications qu'elle présente d'un composé à un autre, ou, pour un même composé, les changements apportés à cette structure moléculaire par des conditions physiques (température, dilution, agrégation, etc.).

b) Cette propriété de notre domaine invisible de représenter un spectre moléculaire constitue la première raison expliquant le bon résultat obtenu dans l'étude

d) Avec l'infrarouge on n'a pas à craindre que des hydrocarbures fragiles ne s'isomérisent ni se polymérisent, ce qui peut arriver facilement, à l'insu même de l'expérimentateur, au cours d'un traitement chimique nécessaire à une analyse. Dans notre domaine spectral, les hydrocarbures s'étudient dans l'état où ils se trouvent. Pour ceux qui se présentent, dans les conditions de l'expérience, à l'état liquide, à l'état de vapeur, ou bien qui sont solubles sans décomposition dans des solvants appropriés (sulfure de carbone, tétrachlorure de carbone, etc.), il suffit évidemment de choisir une couche d'épaisseur correcte, suivant la région à étudier.

Pour les hydrocarbures solides que l'on ne peut pas étudier en solution, leur spectre infrarouge se détermine avec une mince couche solide de quelques microns à quelques centièmes de millimètres, obtenue par fusion entre deux lamelles transparentes. Quant à ceux qui se décomposent quand on les fond, ou qui se liquéfient seulement à haute température, une très faible épaisseur de poudre conduit à d'excellents résultats, ce qui présente un intérêt tout particulier pour l'examen des hydrocarbures polycycliques par exemple. La longueur d'onde des radiations infrarouges, de beaucoup supérieure à celles des domaines visible ou ultraviolet, a pour corollaire une diffusion bien moins grande, de sorte que les maxima d'absorption se présentent comme aussi bien marqués, avec des couches solides ou des poudres, que s'il s'agissait d'hydrocarbures liquides, par exemple (fig. 7 et 8). Avec un peu d'habitude, on prépare des couches de poudre assez homogènes et de l'épaisseur voulue.

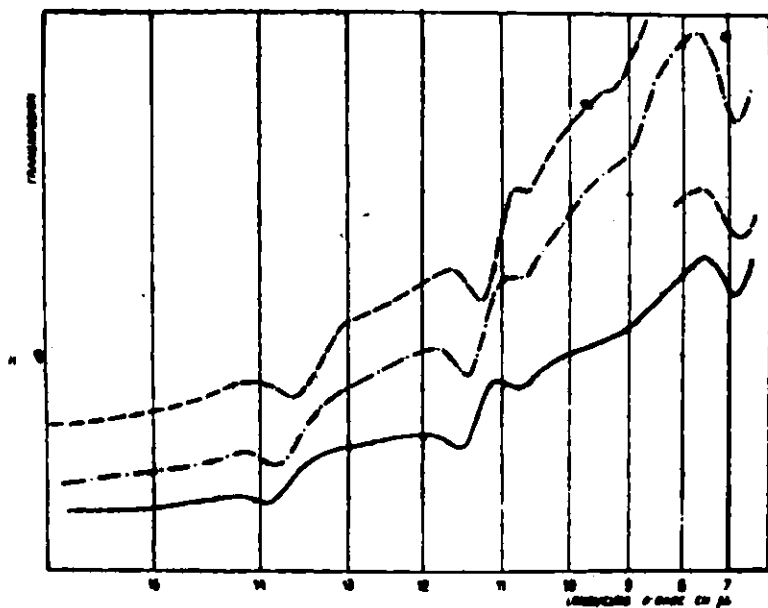


FIG. 7. — Transmission de l'anthracène (trait mixte) du β -méthyl-anthracène (trait continu) et du naphtacène-2.3 benzanthracène- (trait discontinu), à l'état de poudre (enregistrements directs).

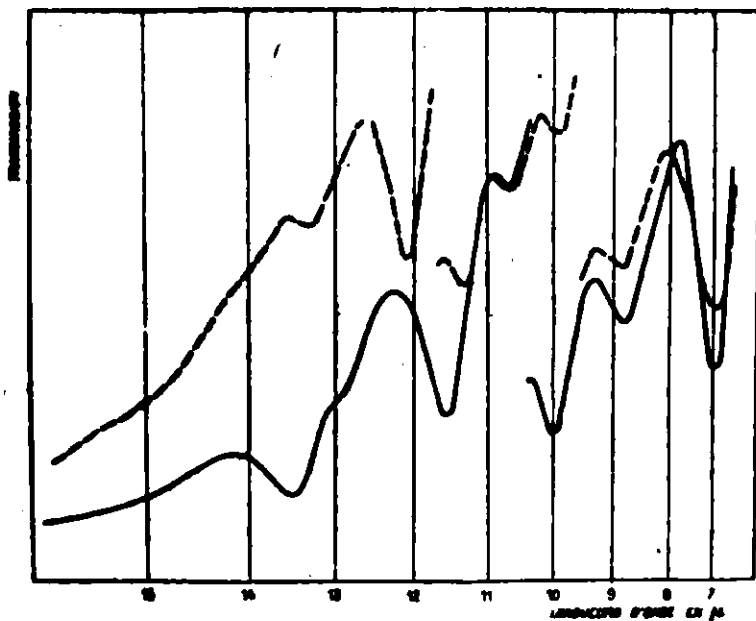


FIG. 8. — Transmission des diméthyl-naphtalènes 2.3 (trait plein) et 2.7 (trait discontinu) sous forme d'une mince couche solide (enregistrements directs).

Et, il n'y a pas à craindre d'effet photochimique avec les radiations infrarouges : pendant le temps de la mesure au moins, nous n'avons jamais observé de décomposition ou de modification dans les substances, alors que l'on peut craindre ces effets, quand on recourt à des techniques comme le spectre ultraviolet ou les spectres de diffusion (effet Raman).

f) La couleur des hydrocarbures se présente comme absolument indifférente pour l'obtention du spectre infrarouge, car les coefficients de transmission dans ce domaine ne dépendent pas de ceux du spectre visible.

g) La fluorescence des hydrocarbures ne constitue pas un obstacle pour l'étude de l'absorption infrarouge, ce qui apparaît comme important pour beaucoup d'hydrocarbures cycliques ou polycycliques, pour des huiles en particulier, dont il est impossible de mesurer le spectre Raman.

h) Sauf dans la partie voisine du spectre visible où l'on utilise la méthode photographique, les maxima d'absorption, par la manière même dont s'opèrent les mesures dans l'infrarouge, s'obtiennent immédiatement, non seulement en position, mais avec leurs intensités relatives qu'il est généralement possible de transformer en intensités absolues, si on le désire. C'est un avantage incontestable sur toutes les techniques qui s'adressent à la plaque photographique, et pour lesquelles se posent alors des problèmes de photométrie photographique.

i) Il est indispensable que les hydrocarbures à étudier soient exempts d'eau, car cette substance représente l'une des plus opaques que l'on connaisse dans notre région spectrale. Avec les hydrocarbures, on ne rencontre pas les difficultés provoquées par l'hygroscopicité de certains produits.

III

Nous allons maintenant présenter des résultats expérimentaux, obtenus par « l'équipe de l'infrarouge » sur différentes séries d'hydrocarbures. Comme nous l'avons déjà indiqué, il ne faut pas s'attendre à trouver ici une liste de toutes les substances examinées — ce qui relève des Recueils de Constantes — mais des exemples, aussi variés que possible, du champ expérimental offert par le spectre infrarouge. Suivant notre programme, nous nous bornerons aussi à indiquer la bibliographie des travaux exécutés par nous-même ou autour de nous.

Pour fixer les caractères analytiques des hydrocarbures, nous les examinerons d'abord à l'état pur, nous ne passerons qu'ultérieurement à l'étude des mélanges sous forme d'essences ou d'huiles. Les deux grands problèmes qui se posent concernent *la distinction des isomères et le classement des homologues* : nous les aborderons dans les différentes séries d'hydrocarbures. A défaut d'autre indication, les figures qui suivent sont extraites de travaux personnels publiés ou non publiés.

Carbures saturés aliphatiques.

On a mesuré à la Sorbonne les spectres de termes à chaîne droite allant du pentane (n) à l'hexatriacontane et ceux de nombreux isomères appartenant principalement à des chaînes de 5, 6, 7, 8 et 9 atomes de carbone.

a) *Carbures isomères.* — Les figures 9, 10, 11, donnent des exemples des diffé-

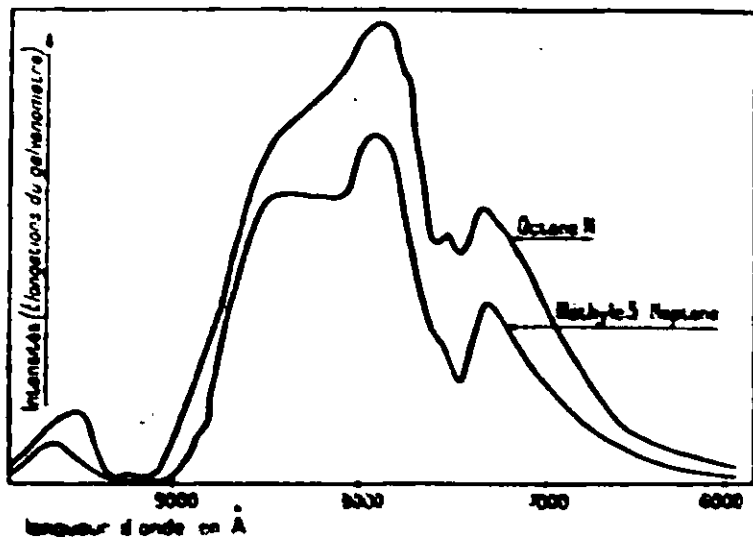


FIG. 9. — Transmission de l'octane (n) et du méthyl-3 heptane (sous 25 cm.) (enregistrements directs d'après Borchevitz).

rences qui apparaissent dans les spectres des isomères. La distinction peut se faire dans n'importe quelle région de l'infrarouge, mais les mesures semblent plus faciles entre 7 et 15 μ , région où elles réclament le moins de substance. On remarquera, dans la figure 9, la différence d'intensité entre les deux composantes de la

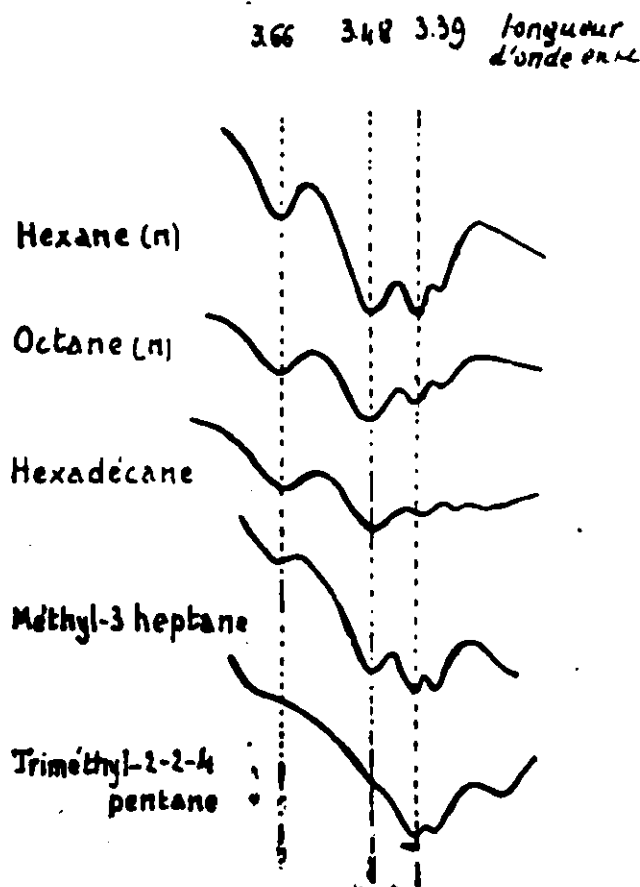


FIG. 10. — Transmission de carbures saturés aliphatiques sous 0,2 mm (enregistrements directs).

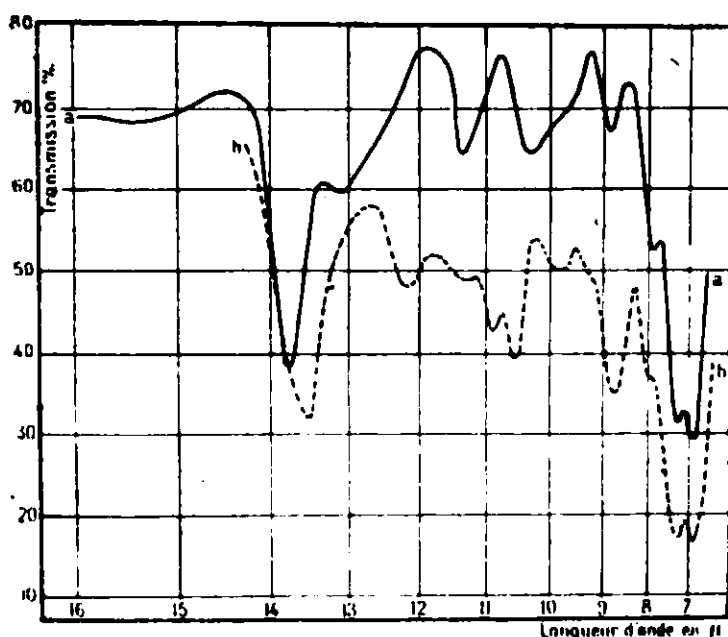


FIG. 11. — Transmission de l'hexane (a) et de l'isohexane (méthyl-2-pentane) (b) (sous 0,1 mm).

bande de 7.600 Å environ et, dans la figure 10, entre les bandes de 3,48 et 3,39 μ , quand on passe de l'octane au méthyl-3 heptane (ou au triméthyl-2.2.4 pentane). En première approximation, on peut attribuer la composante possédant la plus

grande longueur d'onde aux groupements CH_2 , et l'autre composante aux groupements CH_3 ; de sorte que l'aspect de la bande dépendra de la proportion respective de ces groupements dans la molécule. Avec le triméthyl-2.2.4 pentane, il n'existe

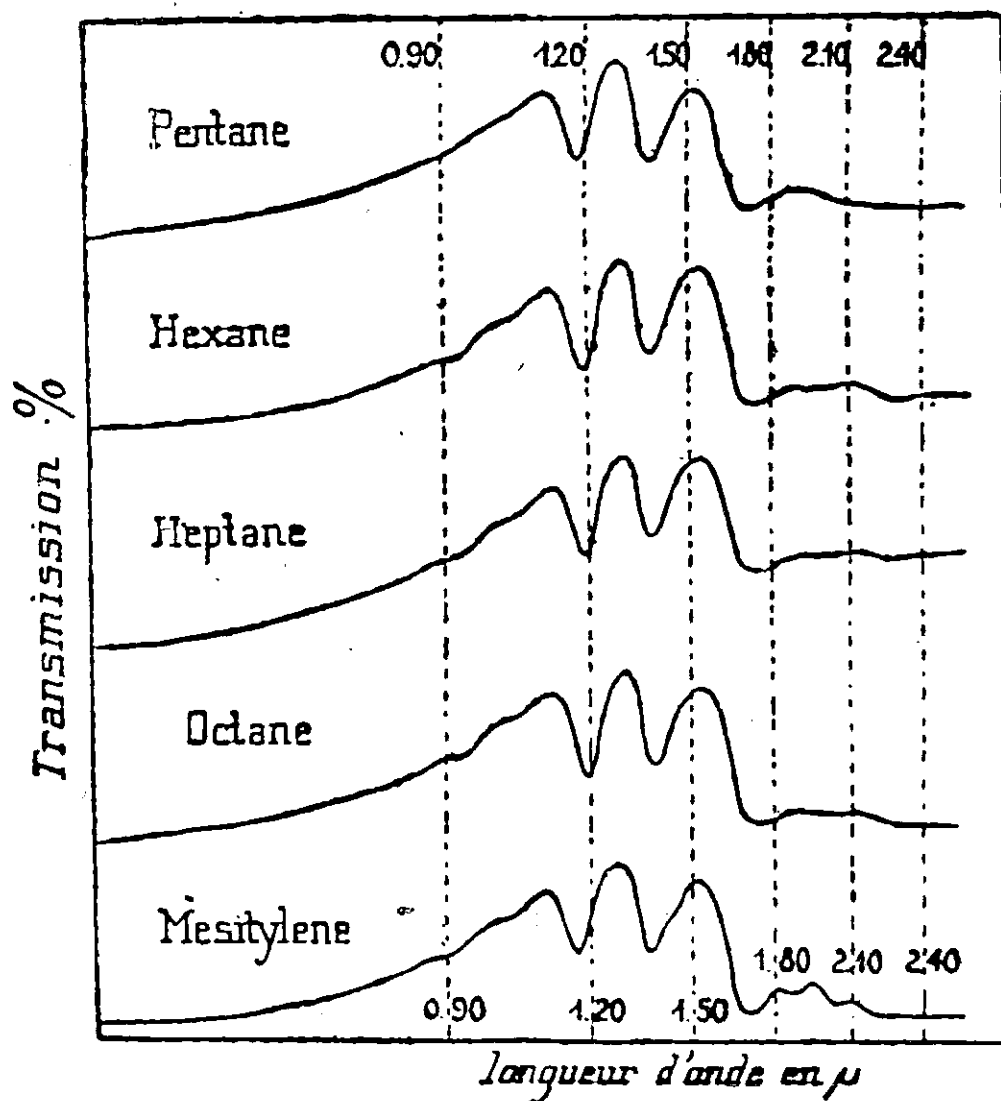


FIG. 12. — Transmission de carbures (d'après Ellis) (sous 11 mm)

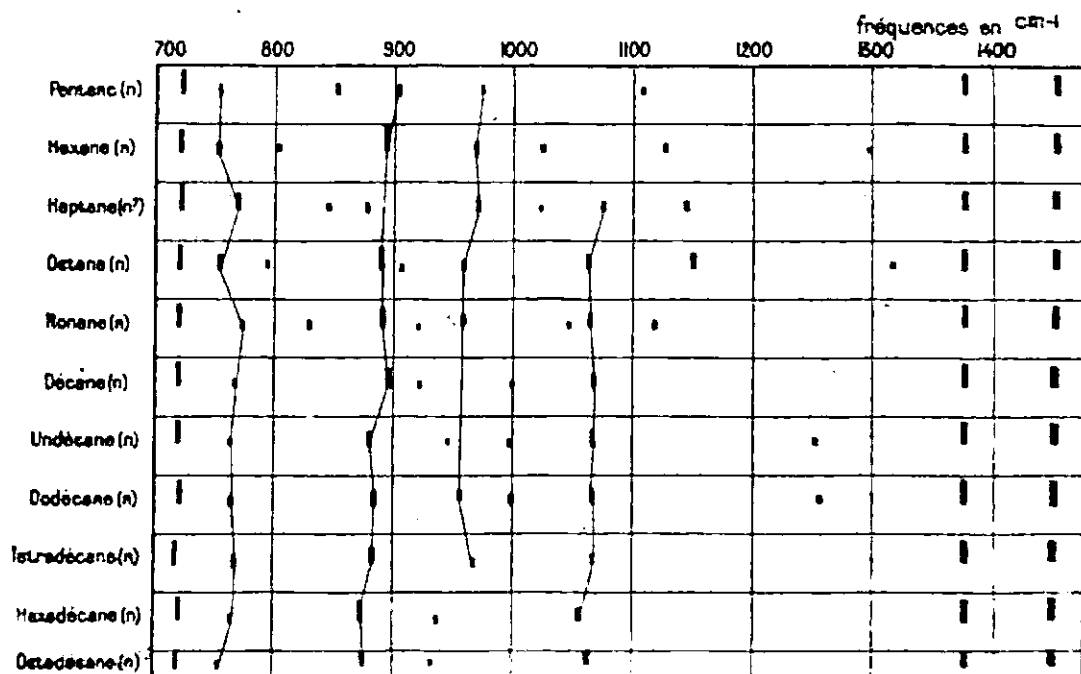


FIG. 18. — Positions et intensités des maxima d'absorption de carbures saturés aliphatiques.

plus qu'un seul groupement CH_2 , ce qui explique la réduction de la bande de $3,48 \mu$ à un point d'inflexion.

Parmi les exemples d'isomères étudiés, nous citerons les cinq hexanes et seize des dix-huit octanes. Les spectres présentent, heureusement, des caractères communs, mais aussi des distinctions assez nettes pour être utilisables en vue d'identifications. Les résultats des octanes se répartissent d'ailleurs en catégories suivant le classement des formules chimiques : méthyl-heptanes, diméthyl-hexanes et triméthyl-pentanes. La région de 13 à 14μ se montre particulièrement intéressante pour obtenir des renseignements sur la longueur de la chaîne carbonée sans ramification. Si elle comporte moins de 5 atomes de carbone, on ne voit apparaître qu'un ou plusieurs maxima faibles, mais avec des chaînes plus longues, l'absorption augmente en intensité, en même temps que la position d'une bande tend asymptotiquement vers $13,9 \mu$ environ, à mesure que croît le nombre des atomes de carbone.

b) *Carbures homologues*. — La reconnaissance des homologues pose des problèmes plus délicats. Si l'on n'opère pas avec une dispersion suffisante, les renseignements de l'infrarouge, quelle que soit leur valeur, se présentent comme difficilement utilisables (fig. 12). Le tableau (fig. 13) réunit les spectres le pentane (n) jusqu'à l'octodécane (n). Les traits verticaux indiquent, suivant l'usage, les positions des bandes d'absorption, leur hauteur étant sensiblement proportionnelle à leur intensité. Pour tous ces carbures à chaîne normale, on remarque deux maxima très bien marquée aux extrémités du domaine étudié et, entre eux, des maxima

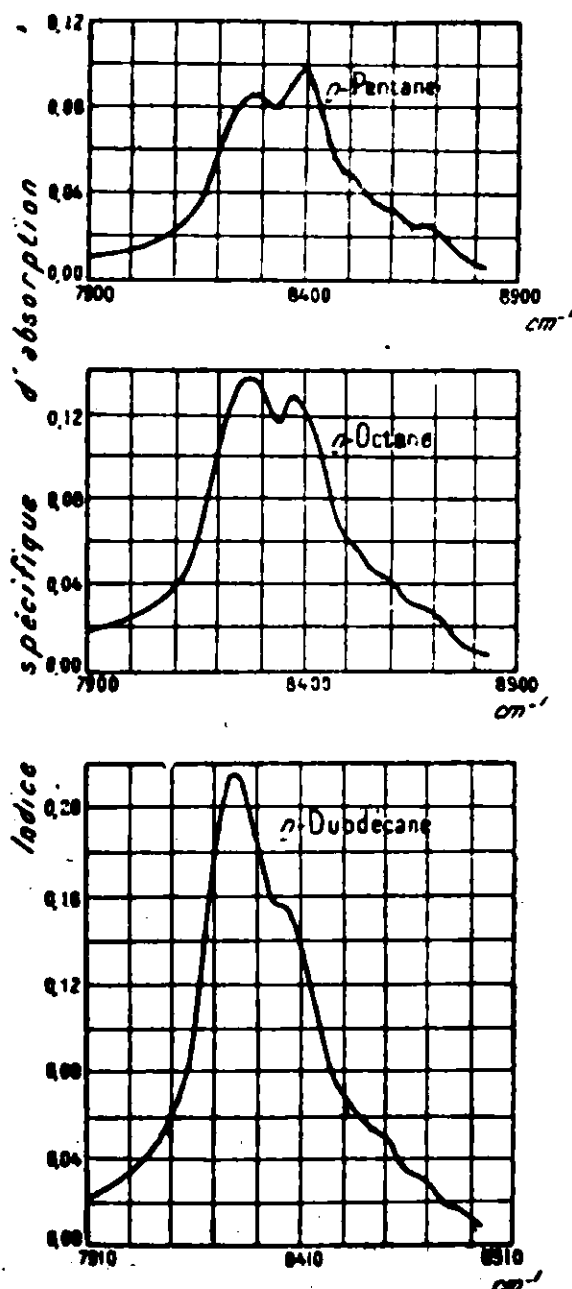


FIG. 14. — Absorption de carbures saturés aliphatiques homologues (d'après Liddel et Kasper).

plus faibles disposés moins régulièrement. L'heptane (n) semble échapper à cette classification, ce qui impliquerait que l'échantillon — le plus pur que nous ayons eu à notre disposition — contenait encore néanmoins des isomères à chaîne ramifiée.

La meilleure manière de classer un carbure saturé aliphatique dans sa série homologue consiste à mesurer, pour les maxima, les coefficients d'absorption: ceux-ci croissent avec le nombre des atomes de carbone. Les résultats du Laboratoire des Recherches physiques n'étant pas assez avancés, nous empruntons à Liddel et à Kasper la figure 14. On remarquera, ici encore, la différence d'intensité entre les deux composantes de la bande d'absorption, qui apparaît nettement parce que la dispersion du spectromètre était suffisante.

Sans procéder à des mesures quantitatives absolues, il est possible de déterminer la proportion relative des groupements CH_2 ou CH , en mettant en évidence la différence d'aspect des bandes du proche infrarouge. Dans la région de $3,5 \mu$, suivant ce que nous avons dit plus haut pour l'hexane (n), les bandes de $3,48$ et $3,39 \mu$ possèdent des intensités du même ordre; la première augmente en profondeur avec le nombre des groupements CH_2 en passant de l'octane (n) à l'hexadécane (n). De sorte que l'attribution des deux maxima précédents, respectivement aux groupements CH_2 et CH , semble encore valable ici en première approximation. Des conclusions analogues se déduisent de l'étude des harmoniques successifs des bandes de $3,4 \mu$.

C'est d'ailleurs cette interprétation qui justifie le recours à la méthode, en apparence empirique, donnée par M^{me} Freymann et R. Freymann pour classer un carbure dans sa série homologue (fig. 15). Ces auteurs mesurent la différence Δh de hauteur entre les deux composantes d'une bande située dans le proche infrarouge. En reportant ces valeurs de Δh en fonction du nombre d'atomes de carbone, on arrive à une courbe continue pour les carbures à chaîne normale. Les points, relatifs aux termes à chaîne ramifiée, se placent en dehors de la courbe. Indiquons en passant, en raison de l'intérêt de la question du point de vue des essences d'automobile ou d'aviation, que les Δh , en fonction des indices d'octanes, donnent une courbe assez continue.

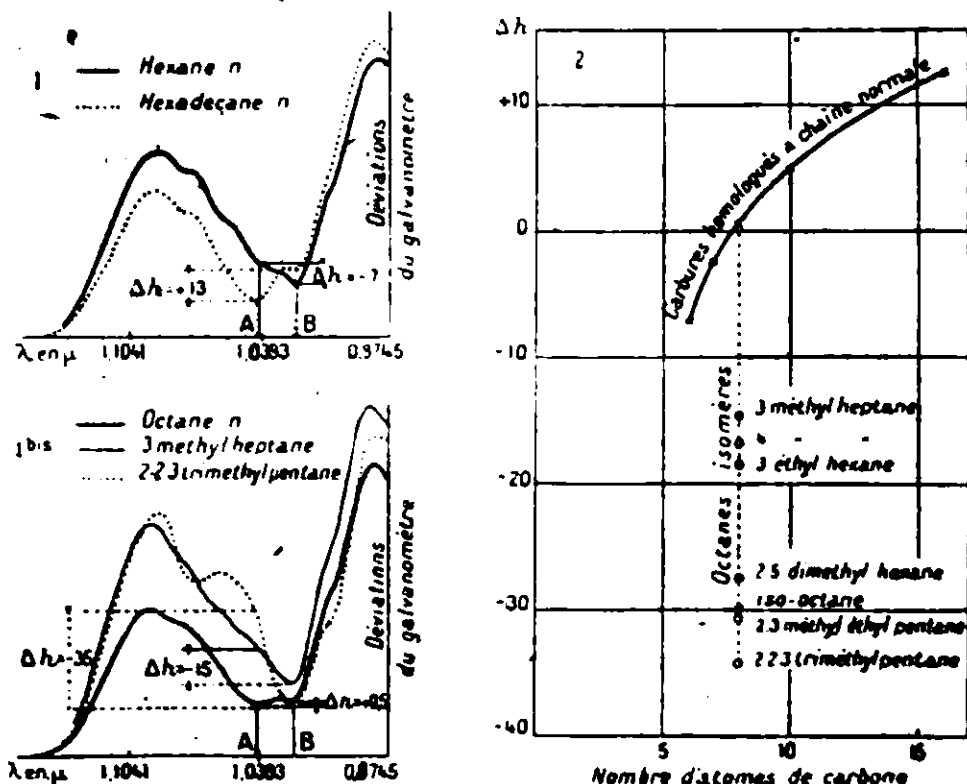
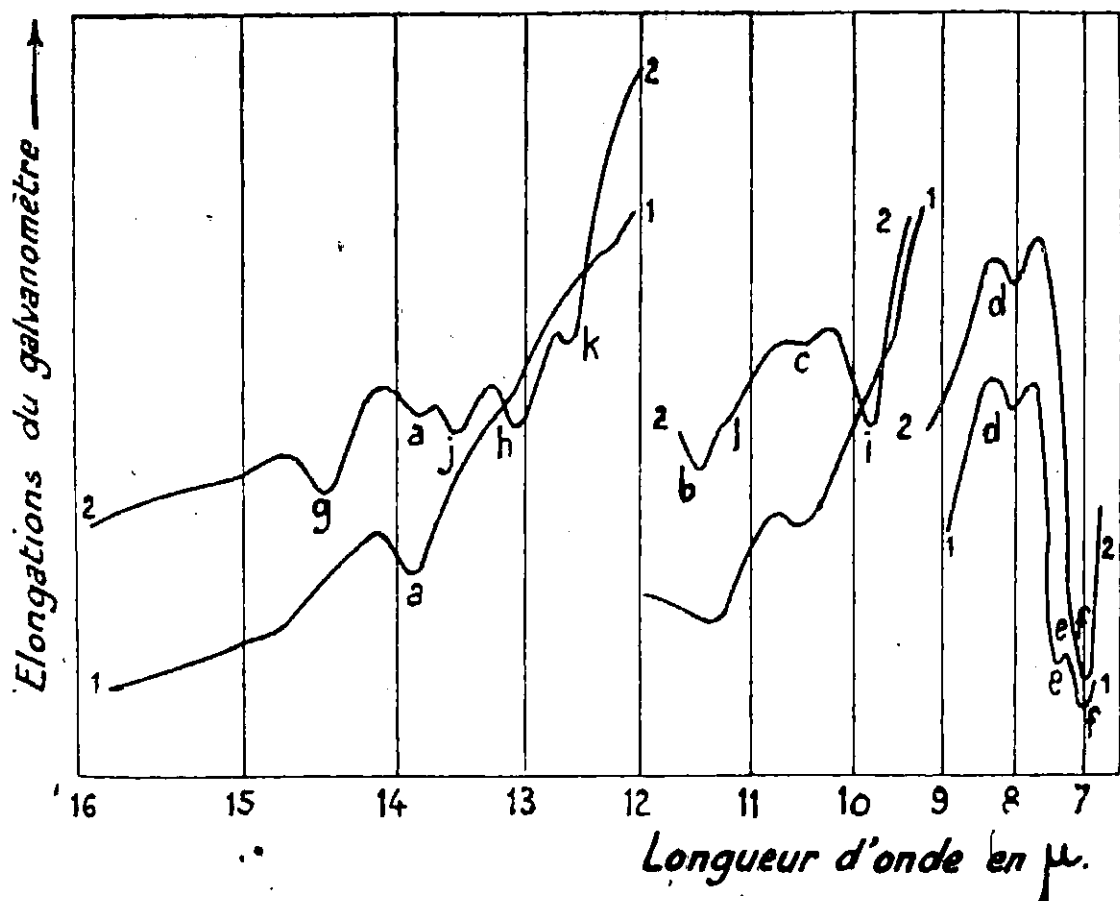
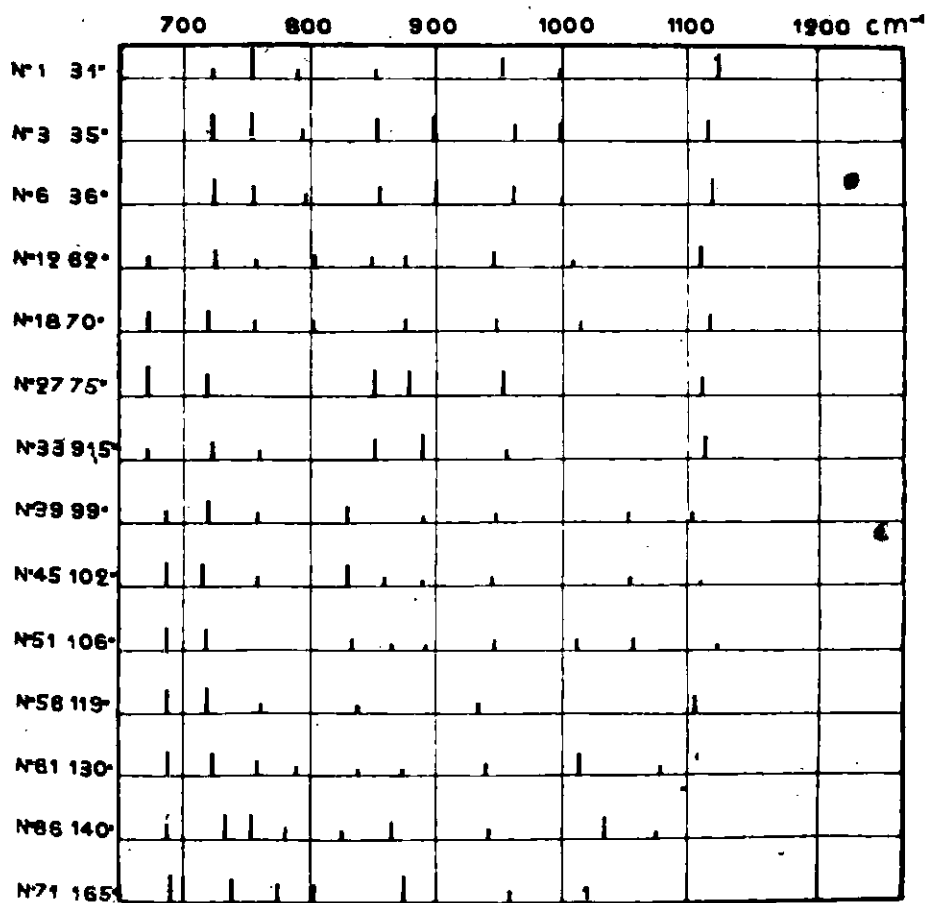


FIG. 15. — Classement d'un carbure dans sa série homologue (d'après M^{me} et R. Freymann).

c) *Détection des impuretés.* — La figure 16 représente les enregistrements directs :
 1° De l'hexane le plus pur possible;
 2° D'un hexane impur. On remarquera que les maxima c, d, e, f, g, h , qui appartiennent en commun aux courbes 1 et 2, caractérisent le carbure pur. La courbe 2, par contre, présente des maxima supplémentaires qui indiquent la présence des impuretés. Elles ont pu être identifiées avec l'iodure de propyle, qui avait serv



16. — Enregistrements directs de deux hexanes. Courbe 1, hexane le plus pur possible; courbe 2, hexane impur (sous 0,1 mm).



17. — Positions et intensités des maxima d'absorption présentés par des fractions de distillation d'essences.

à préparer l'hexane (proportion de quelques 0/0), et avec du benzène de provenance inconnue (proportion très inférieure à 1 0/0).

d) *Mélange de carbures*. — Des mélanges de carbures très complexes se rencontrent à propos des *essences* et des *huiles*. Si l'on examine le produit brut, on ne peut tirer aucune conclusion du spectre infrarouge. Il faut procéder à des distillations soignées, de manière à ce que chaque fraction ne contienne pas plus de 2 ou 3 constituants. Dans ces conditions, on peut arriver à identifier une partie notable des carbures qui existent dans le mélange.

Voici ce que donne l'examen relatif au tableau récapitulatif les résultats pour une essence (fig. 17). Les premières fractions 1 à 12 (32° à 62° C) contiennent du pentane, de l'isopentane et de l'hexane en proportions variables. Le benzène et le cyclohexane apparaissent à l'état de traces dès la fraction 12, par conséquent bien au-dessous de leur point d'ébullition. Leurs proportions augmentent dans les fractions suivantes, jusqu'à atteindre 10 0/0 pour le benzène et 30 0/0 pour le cyclohexane à partir des fractions 13 jusqu'à 27 (63° à 75° C). Dans la fraction 39 (99° C), le cyclohexane et le benzène ont pratiquement disparu. A côté de l'heptane (*n*) qui forme la plus grande partie de la fraction 39, un peu de méthyl-cyclohexane et de toluène se décèlent. La quantité de ce dernier augmente jusqu'à atteindre 10 0/0 et se retrouve jusqu'à la fraction 56 (118° à 120° C). D'autres carbures benzéniques apparaissent : méta-xylène jusqu'à 20 0/0 au plus pour les fractions 66 et 68 (140° C), très peu de para-xylène et des traces d'ortho-xylène. Dans la fraction 71 (165° C), on note environ 5 0/0 de propyl-benzène (l'ortho-diéthyl-benzène et pseudo-cumène restent douteux). Mais l'octane et ses isomères peu ramifiés prédominent largement dans les fractions 56 et 58 (118 à 121 et 122° C).

En résumé : essence contenant en grande majorité des carbures aliphatiques saturés, généralement peu ramifiés, avec peu de carbures benzéniques, mais seulement une petite quantité de benzène et des carbures cyclaniques en faible proportion.

Pour effectuer cette analyse, on aurait pu s'adresser aussi bien à une autre région de l'infrarouge, par exemple, la zone située près du visible, avec de bonnes conditions expérimentales, bien entendu. D'excellents résultats ressortent ainsi des travaux de M^{me} Freymann et de R. Freymann, de Barchewitz, etc. Ici encore, comme pour les carbures purs, le choix de la région spectrale dépendra de la quantité de matières dont on disposera dans chacune des fractions. Il est toujours possible de travailler avec des prélèvements si réduits qu'ils ne diminuent pratiquement pas le volume obtenu au cours de la distillation. Notons qu'aux États-Unis d'Amérique, l'analyse par l'infrarouge des mélanges de carbures, que nous avons préconisée il y a une quinzaine d'années, semble être arrivée au stade industriel. On ne saurait

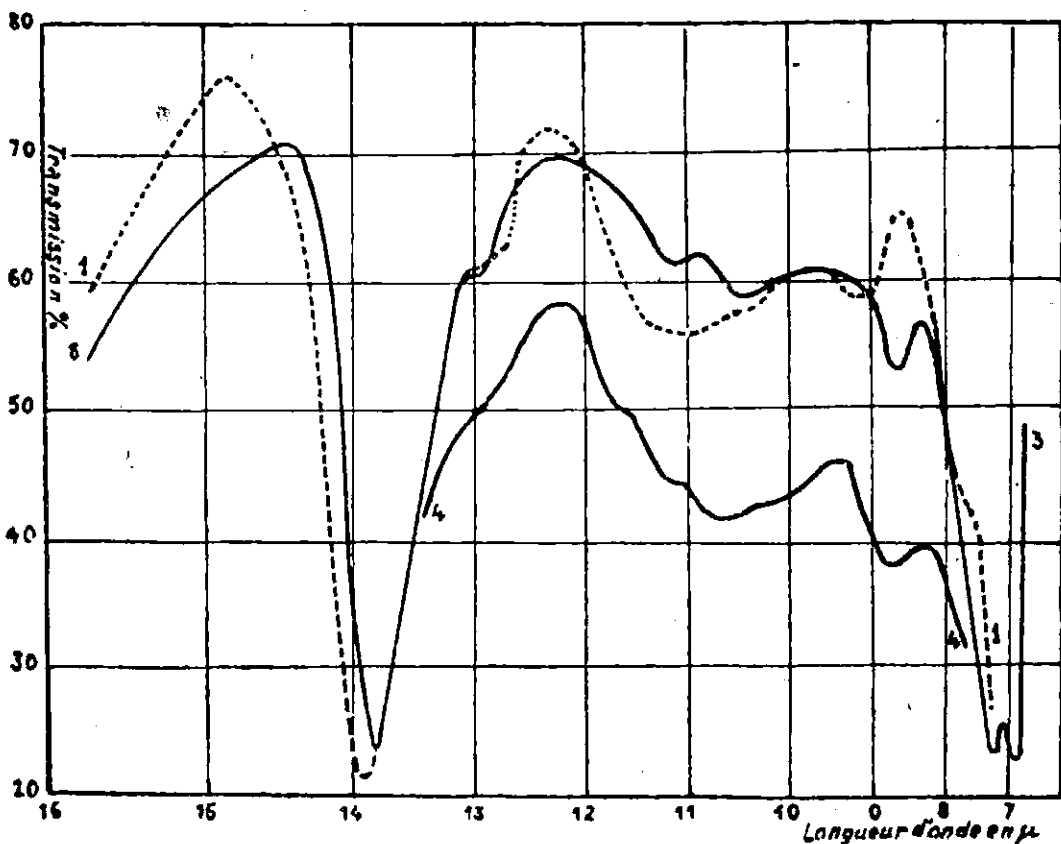


FIG. 18. — Transmission de diverses fractions de distillation d'une huile (sous 0,1 mm).

trop recommander d'ailleurs de déterminer, parallèlement à l'absorption infrarouge, également le spectre de diffusion des différentes fractions de distillation. Nous indiquerons plus loin les raisons théoriques suivant lesquelles les deux techniques se complètent d'une manière aussi heureuse.

Avec des huiles, par contre, la fluorescence empêche généralement le recours aux spectres de diffusion. D'autre part, l'ultraviolet ne donne pas souvent de résultats concluants, parce que la sensibilité de cette méthode se montre très variable selon les différentes classes de carbures. Dans l'infrarouge, les résultats restent encore incomplets, en raison des fractionnements insuffisants, chaque échantillon contenant encore un trop grand nombre de constituants pour qu'il soit possible de les identifier. De plus, pour les carbures lourds, on manque généralement de termes de comparaison pris à l'état pur. Néanmoins, la figure 18 indique des différences notables, lorsque l'on passe d'une fraction de distillation, obtenue dans un vide cathodique, à une autre. Les deux fortes bandes aux deux extrémités du spectre montrent que les composés étudiés contiennent de longues chaînes aliphatiques (à l'exclusion de dérivés aromatiques). On peut alors concevoir qu'il s'agit de carbures saturés aliphatiques, à nombre élevé d'atomes de carbone, ou tout au moins présentant de longues chaînes sans ramifications, ou bien que ces chaînes ainsi définies se trouvent substituées sur un noyau cyclanique. Il est intéressant de souligner que ces résultats s'obtiennent sans difficulté avec quelques gouttes seulement de substance, ce qui présente un intérêt particulier, étant donné le faible rendement de la distillation dans un vide cathodique.

Carbures éthyléniques aliphatiques.

Nous ne reprendrons pas l'étude des cas d'isomérisie par la forme de la chaîne carbonée, ni celle de l'homologie, que nous venons de traiter pour les carbures saturés aliphatiques, et nous nous occuperons de l'isomérisie provoquée par les différentes positions de la liaison éthylénique.

La figure 19 donne l'aspect du spectre dans le proche infrarouge pour quelques

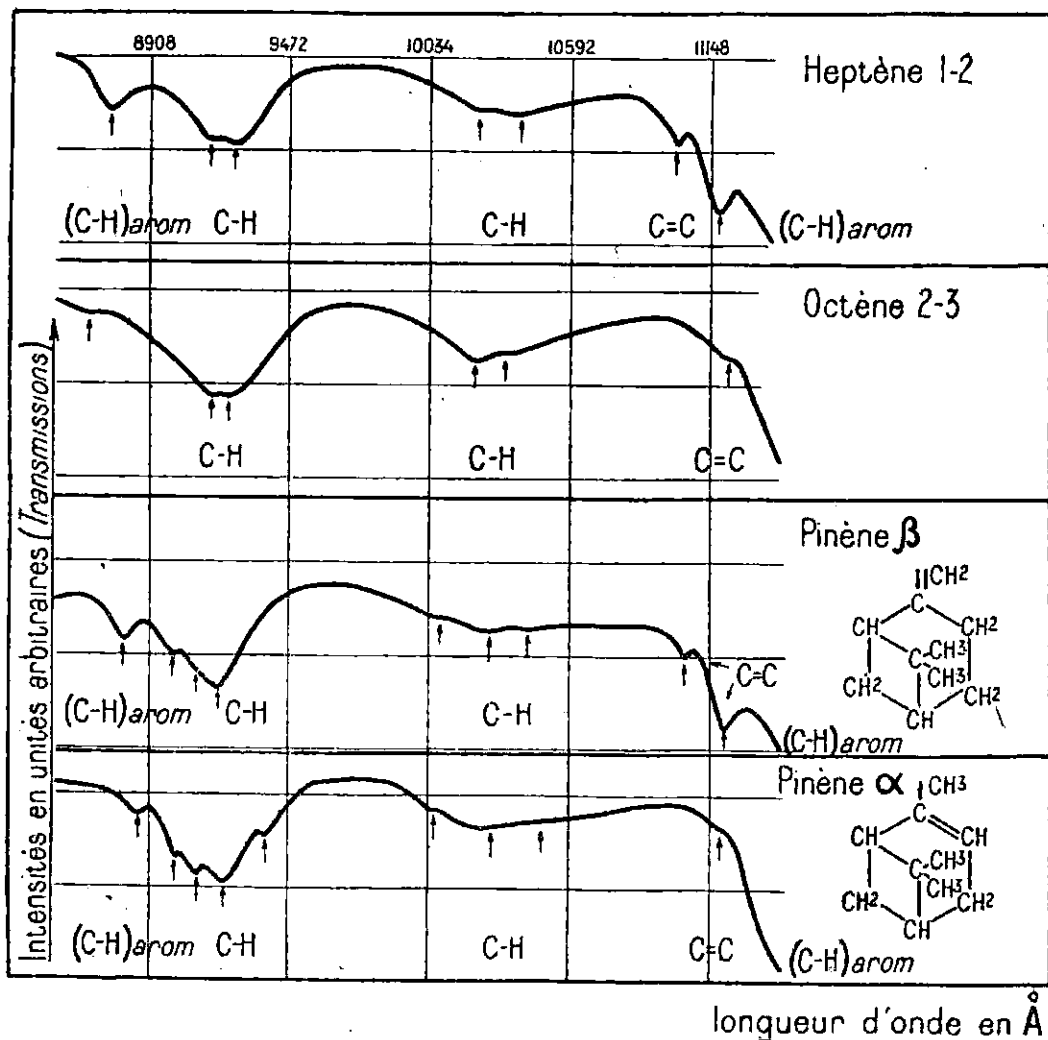


FIG. 19. — Transmission de carbures possédant des " doubles liaisons " sous 5 cm (d'après R. Freymann).

dérivés éthyléniques. On a identifié les bandes avec des liaisons : $C = C$, $C-H$ aromatique (c'est-à-dire perturbé par la double liaison), en plus des bandes provenant des liaisons $C-H$ dont nous avons parlé précédemment.

On sait que, dans le spectre de diffusion, une raie extrêmement forte, aux environs de 1.650 cm^{-1} , permet de déceler immédiatement l'existence d'une liaison éthylénique. Il s'agit, on le sait, d'une vibration des deux atomes de carbone doublement liés. Dans l'infrarouge, lorsque l'on trouve une bande d'absorption de même origine vers $6,25\text{ }\mu$, elle reste généralement faible ou moyenne. Si l'on compare, dans la région de $7\text{ à }15\text{ }\mu$, le spectre d'un carbure éthylénique à celui du terme saturé correspondant, on remarque l'apparition de bandes fortes, comme celles qui se présentent entre $10\text{ et }11\text{ }\mu$ dans la figure 20. D'après ce qui précède, ce ne sont donc pas les atomes de carbone doublement liés qui se présentent comme responsables de cette absorption : cette dernière est provoquée par l'existence de la fonction éthylénique.

Du point de vue analytique, en passant de l'hexène-1.2 à l'hexène-2.3 (fig. 20) entre

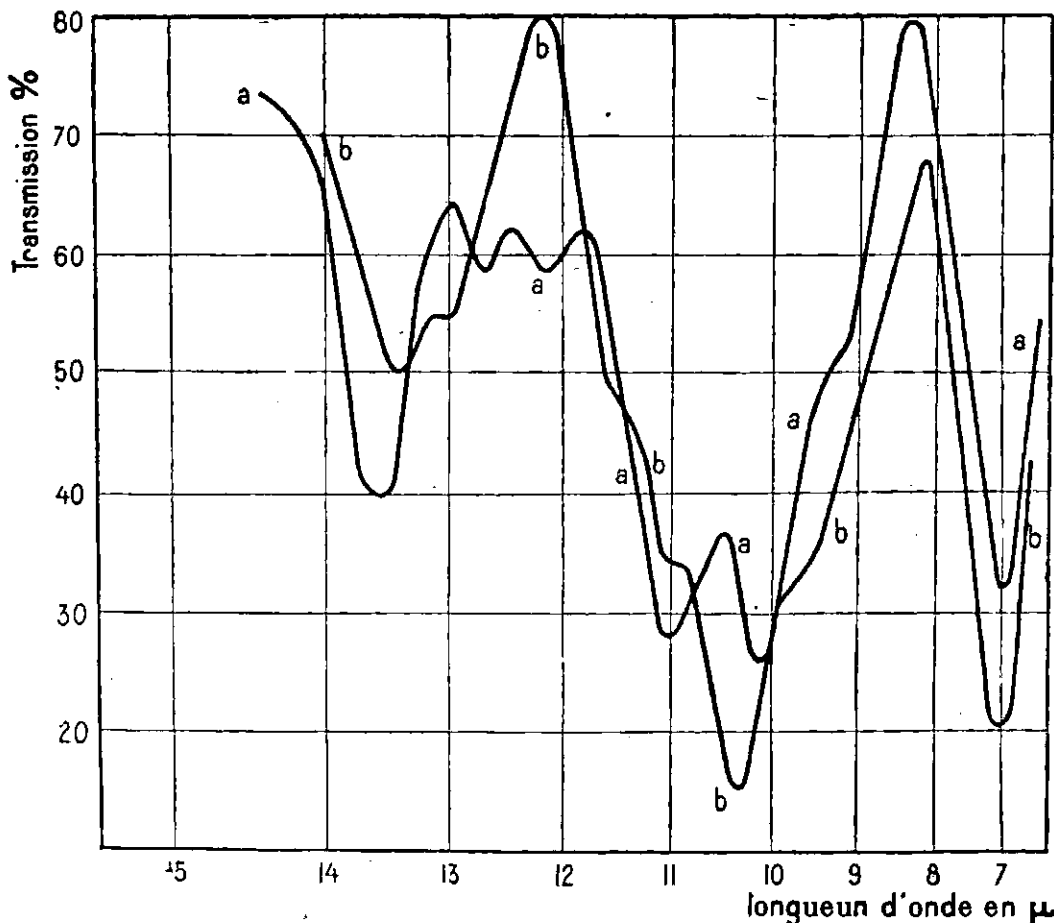


FIG. 20. — Transmission de l'hexène 1.2 (courbe a) et de l'hexène 2.3 (courbe b) (sous $0,1\text{ mm}$) d'après M^{lle} Van Rieselghem et J. Lecomte).

$10\text{ et }11\text{ }\mu$ le maximum le plus proche du visible conserve sensiblement la même intensité, mais il se déplace de $10\text{ à }10,3\text{ }\mu$ environ; au contraire, la bande de $11\text{ }\mu$ devient notablement plus faible, mais ne se modifie pas beaucoup en position. Une conclusion analogue se déduit de l'examen des spectres de l'heptène-1.2 et d'un autre heptène, dont la position et la liaison éthylénique pouvait être 2.3 ou 3.4 (fig. 21). Pour choisir entre ces deux alternatives, il suffit de considérer la région de $13,8\text{ }\mu$ environ. Avec l'heptène-1.2, la longueur de la chaîne carbonée sans ramifications ni doubles liaisons est capable de donner naissance à une forte bande d'absorption (courbe a). Le fait qu'elle disparaît dans l'autre spectre (courbe b) indique qu'il n'existe qu'une chaîne carbonée courte sans liaison éthylénique et sans ramifications. Il s'agit donc, nécessairement, de l'heptène-3.4.

Dans la figure 22, on a réuni quelques données sur les spectres d'absorption des carbures éthyléniques à chaîne droite. En partant de l'hexène-1.2 jusqu'à l'hexadécène 1.2, on observe peu de variations dans le spectre. Il en est de même pour les carbures à nombre plus faible d'atomes de carbone (pentène-1.2 par exemple).

Mais si la position de la double liaison, au lieu de se placer en bout de chaîne, vient en 2.3 par exemple, on observera, suivant la partie supérieure de la figure 22,

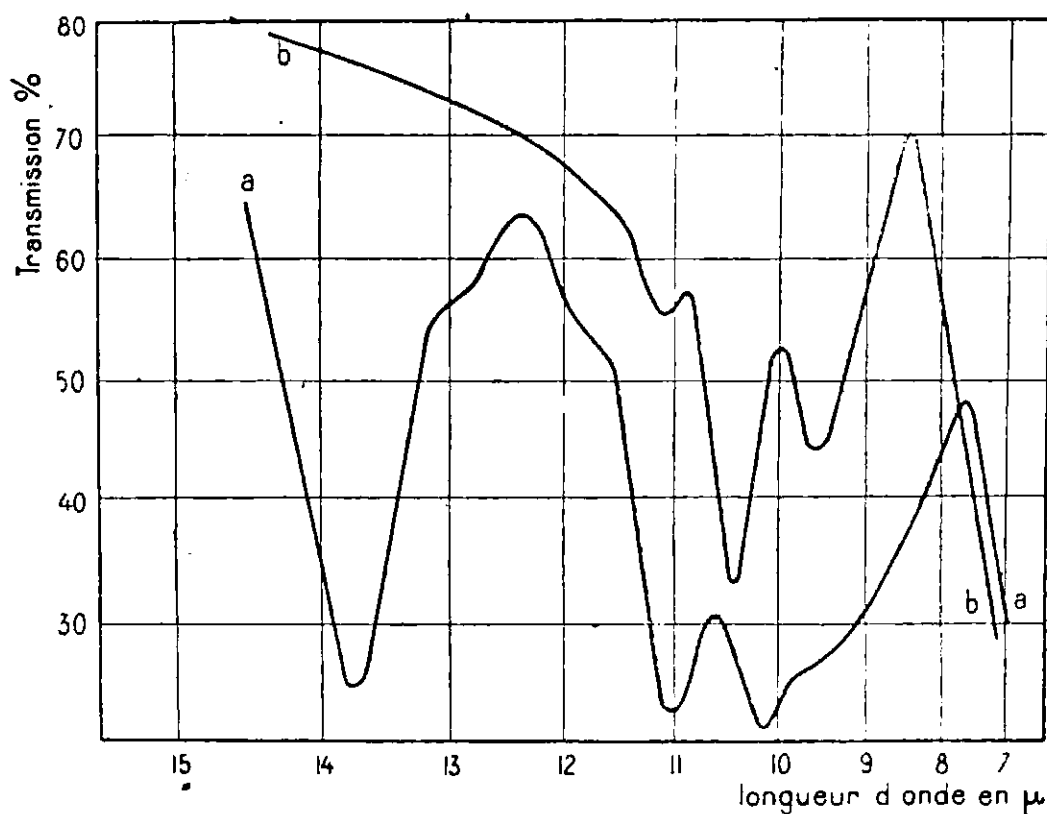


FIG. 21. — Transmission de l'heptène-1.2 (courbe a) et de l'heptène-3.4 (courbe b) (sous 0,1 mm).

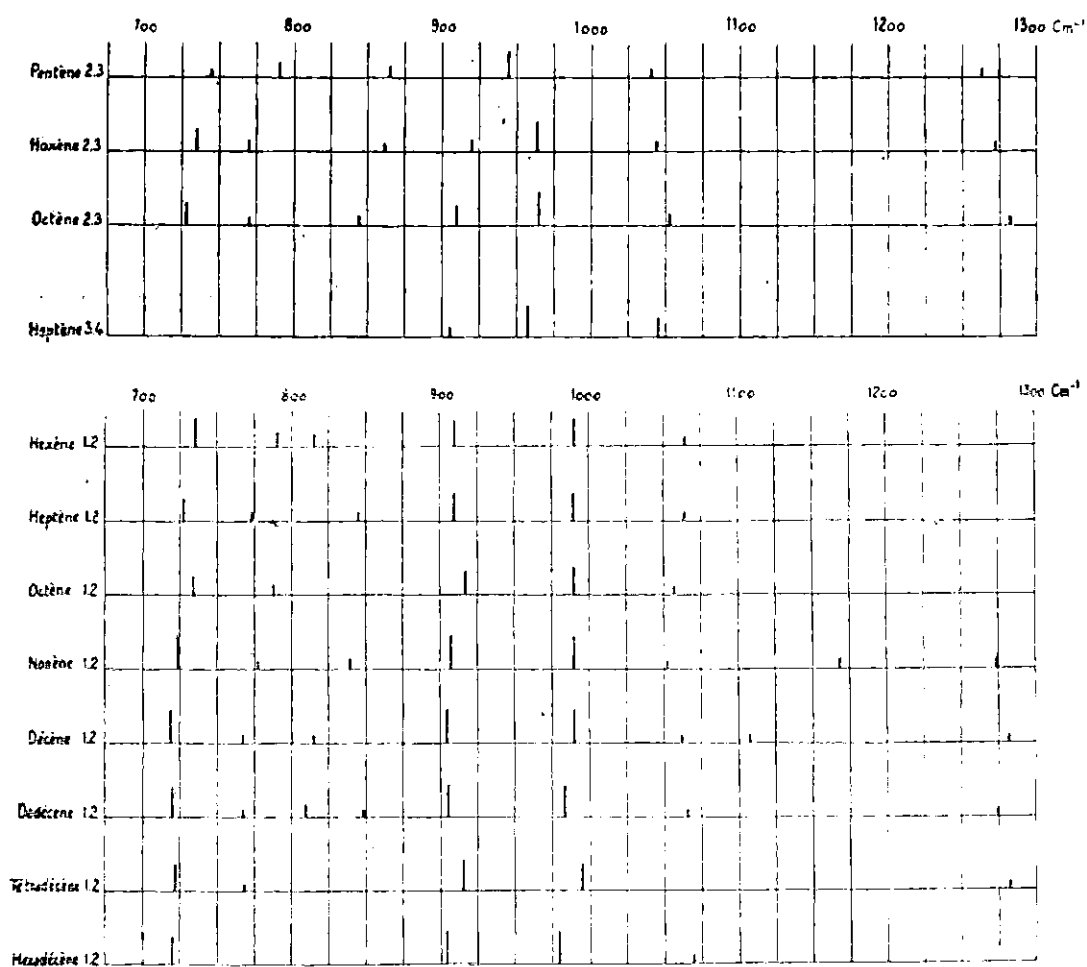


FIG. 22. — Positions et intensités des maxima d'absorption de carbures éthyliques à chaîne droite.

des modifications caractéristiques entre 10 et 11 μ . Dans la figure 23, on remarquera que les règles données pour les carbures éthyléniques, dont le tableau n'indique qu'un petit nombre des termes examinés par nous, se présentent encore comme valables pour les bromures, les alcools ou les nitriles éthyléniques.

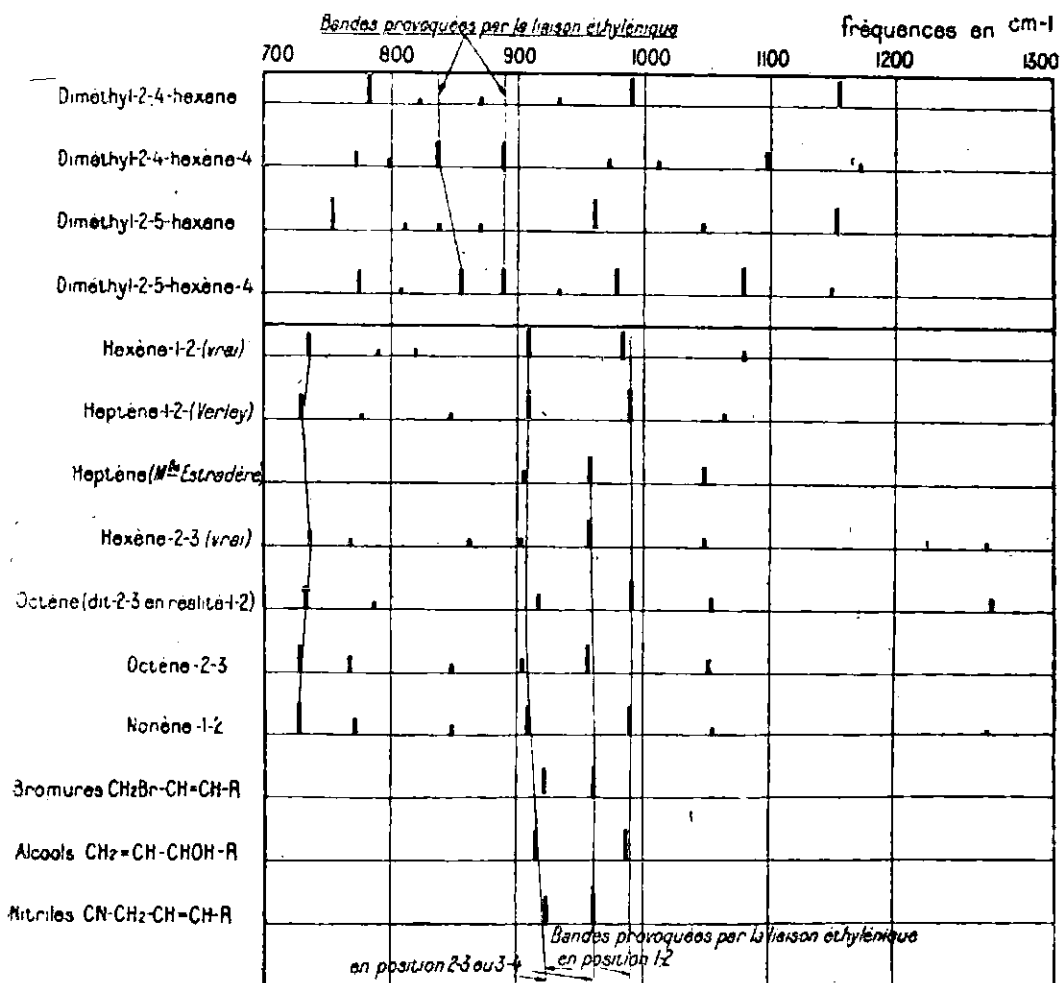


FIG. 23. — Bandes provoquées par la liaison éthylénique.

S'il s'agit maintenant de chaînes ramifiées dans lesquelles la liaison éthylénique s'attache à un atome de carbone tertiaire, dont plusieurs dizaines de représentants ont été étudiés par nous-même, les résultats se présentent comme un peu différents. La figure 24, qui représente les transmissions du diméthyl-2.5 hexène-2 et du diméthyl-2.4 hexène 4

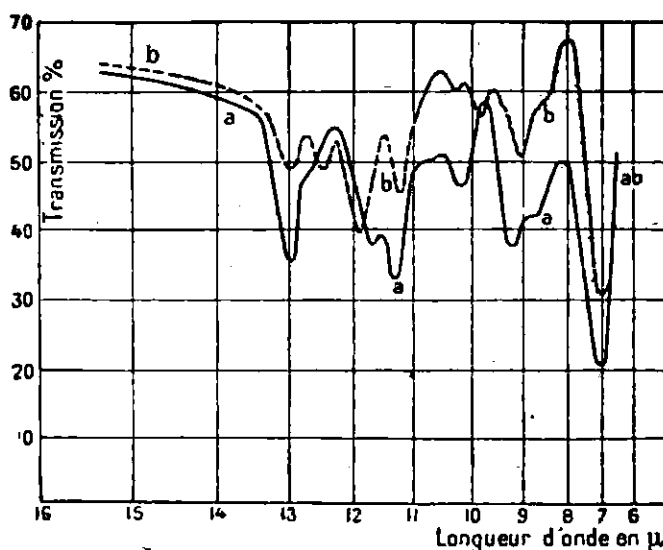


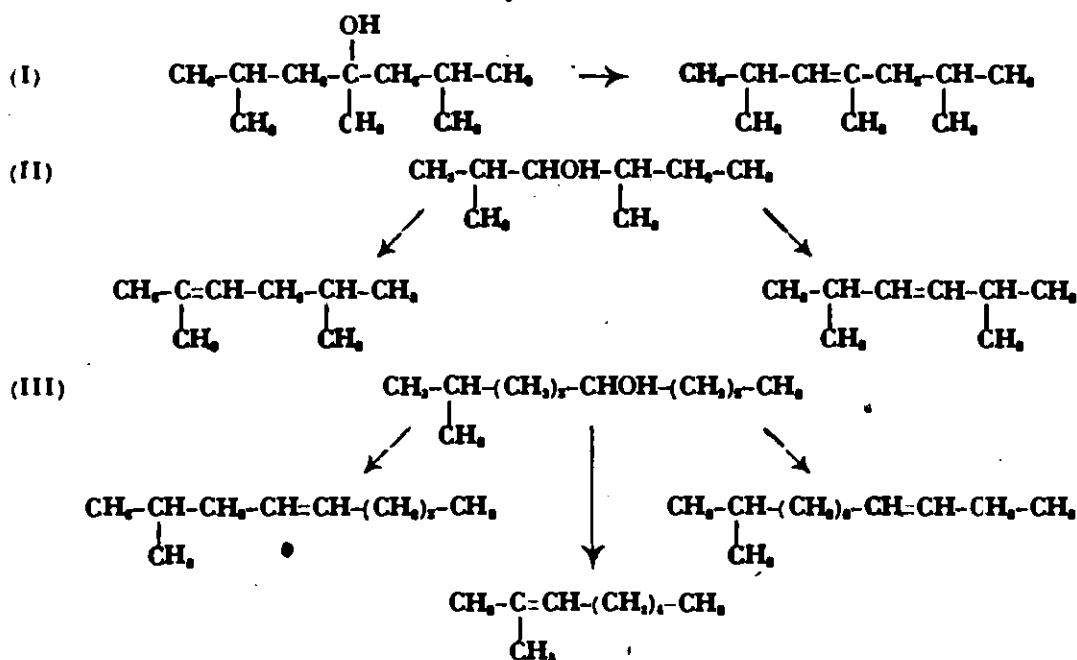
FIG. 24. — Transmission du diméthyl-2.5 hexène-2 (courbe a) et du diméthyl-2.4 hexène 4 (courbe b) (sous 0,1 mm).

diméthyl-2.4 hexène-4, indique d'abord des différences notables entre ces isomères. Mais on constate de plus que la région, comprenant des bandes provoquées par la présence de la double liaison, ne se place plus entre 10 et 11 μ comme pour les carbures éthyléniques précédents, mais entre 11 et 12 μ . On peut donc s'assurer immédiatement, dans la figure 23, que les diméthyl-2.4 hexane et diméthyl-2.5 hexane n'offrent pas de maxima correspondants.

Nous obtenons ainsi un critérium facile à appliquer pour savoir, d'une part si la liaison éthylénique se place en bout de chaîne ou non, et d'autre part si elle se relie à un atome de carbone déjà substitué. Une application a été poursuivie, en collaboration avec M. Tuot, dans l'étude des carbures obtenus par déshydratation d'alcools secondaires ou tertiaires. Nous en rappellerons quelques exemples caractéristiques.

Avec le triméthyl-2.4.6 heptanol 4, la déshydratation conduit à un seul carbure : le triméthyl-2.4.6 heptène-3 dont le spectre possède bien les caractéristiques d'un carbure éthylénique avec la double liaison en dehors du bout de la chaîne (1). S'il s'agit du diméthyl-2.5 hexanol-3, la perte d'une molécule d'eau peut se faire de part ou d'autre de la fonction alcool, ce qui donne naissance au diméthyl-2.5 hexène-2 (correspondant à la presque totalité de la réaction), et au diméthyl-2.5 hexène-3 (qui se forme en petite quantité) (11). D'après ce que nous venons de dire, les spectres infrarouges permettent de s'assurer facilement de l'existence de ces carbures, l'un donnant l'absorption caractéristique entre 11 et 12 μ et l'autre entre 10 et 11 μ . Enfin pour le méthyl-2 octanol-5, la plus grande partie du produit de déshydratation conduit au méthyl-2 octène-4, avec très peu de méthyl-2 octène-5. Ces deux carbures présentent, entre 10 et 11 μ , les deux bandes caractéristiques d'une double liaison en dehors des extrémités de la chaîne carbonée, et se distinguent entre eux par l'intensité de l'absorption dans la région de 13 à 14 μ qui dépend, on le sait, de la longueur de la chaîne carbonée sans ramifications, ni double liaison. Mais on décèle aussi entre 11 et 12 μ , des maxima qui indiquent l'existence d'une transposition moléculaire : il y a formation d'une quantité faible, mais non négligeable de méthyl-2 octène-2 (11).

Voici les formules relatives à ces préparations :



Comme la mesure de l'absorption infrarouge s'effectue sur le produit tel qu'il se présente, on n'a pas à craindre d'isomérisation par suite d'un traitement chimique ou d'une modification dans les conditions physiques. Avec des composés aussi fragiles que ces hydrocarbures éthyléniques, notre méthode offre à ce sujet toutes les garanties nécessaires.

Carbures benzéniques.

Nous avons mesuré les spectres d'absorption infrarouges de carbures aromatiques substitués avec une chaîne aliphatique allant depuis le toluène jusqu'à l'octadécylbenzène (fig. 25). Pour le toluène et l'hexaméthylbenzène des bandes nettes ont été obtenues par M. Parodt entre 20 et 60 μ , ce qui indique l'intérêt de cette région pour des recherches ultérieures.

Les ramifications de la chaîne se décèlent comme dans la figure 26 relative au butyl- et à l'isobutyl-benzène. Le premier comprend deux maxima entre 13 et 14,5 μ et un vers 9,8 μ , alors que le deuxième en présente trois dans la première région et deux entre 9 et 10 μ . Le radical butyl tertiaire, substitué sur le noyau benzénique,

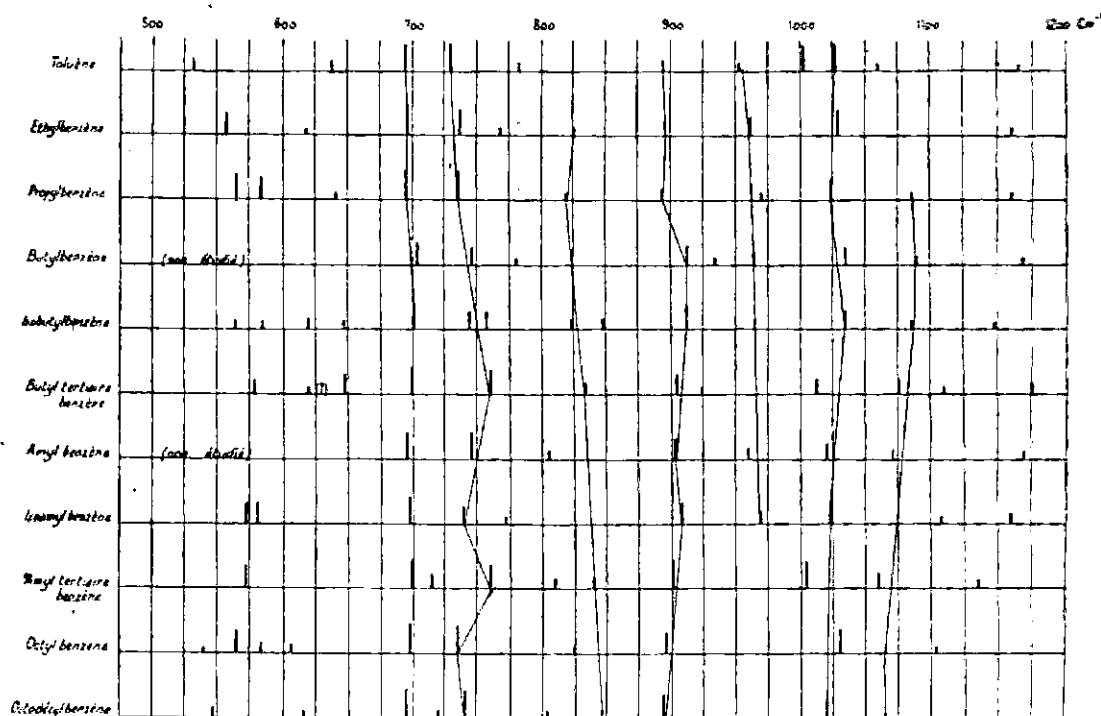


FIG. 25. — Positions et intensités des maxima d'absorption de carbures aromatiques monosubstitués.

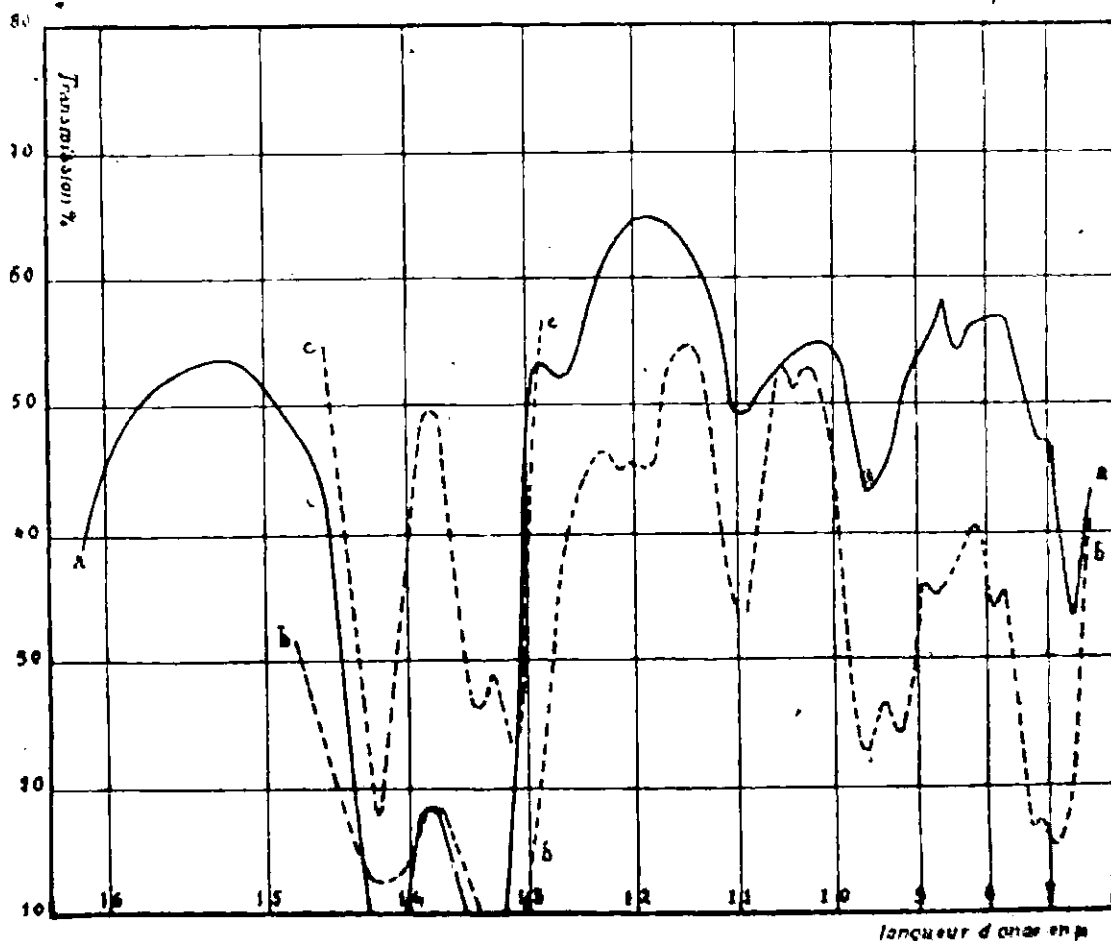


FIG. 26. — Transmission du butyl-benzène sous 0,1 mm (courbe a) et de l'isobutyl-benzène sous 0,1 et 0,01 mm (courbes b et c)

conduit aussi à des résultats différents de ceux de ces deux isomères (conclusions analogues pour l'amyl- et l'isoamyl-benzène, l'hexyl- et l'isohexyl-benzène, etc.). Un cas curieux se présente avec le phényl-cyclohexane, où le noyau aromatique l'emporte sur le cycle saturé, le spectre présentant les principales caractéristiques d'un carbure benzénique monosubstitué. Le spectre infrarouge peut ainsi s'utiliser dans un but analytique.

Il en est de même pour les carbures aromatiques substitués avec plusieurs groupements méthyle ou plusieurs radicaux (allant du toluène à l'hexaméthylbenzène, ou de l'éthyl-benzène à l'hexaéthyl-benzène, par exemple, comprenant des éthyl-toluènes, butyl-toluènes, butyl-xylènes, isobutyl-xylènes, etc.), choisis pour mettre en évidence l'isomérisie de position. On voit immédiatement des différences fondamentales, non seulement entre les résultats de l'éthyl-benzène et des trois xylènes (deux maxima très forts entre 13 et 14,5 μ dans le premier cas, et un seul dans le deuxième entre 12,5 et 13,5 μ dans le deuxième cas), mais des trois xylènes entre eux (fig. 27). Pour ces derniers, la bande la plus intéressante se place

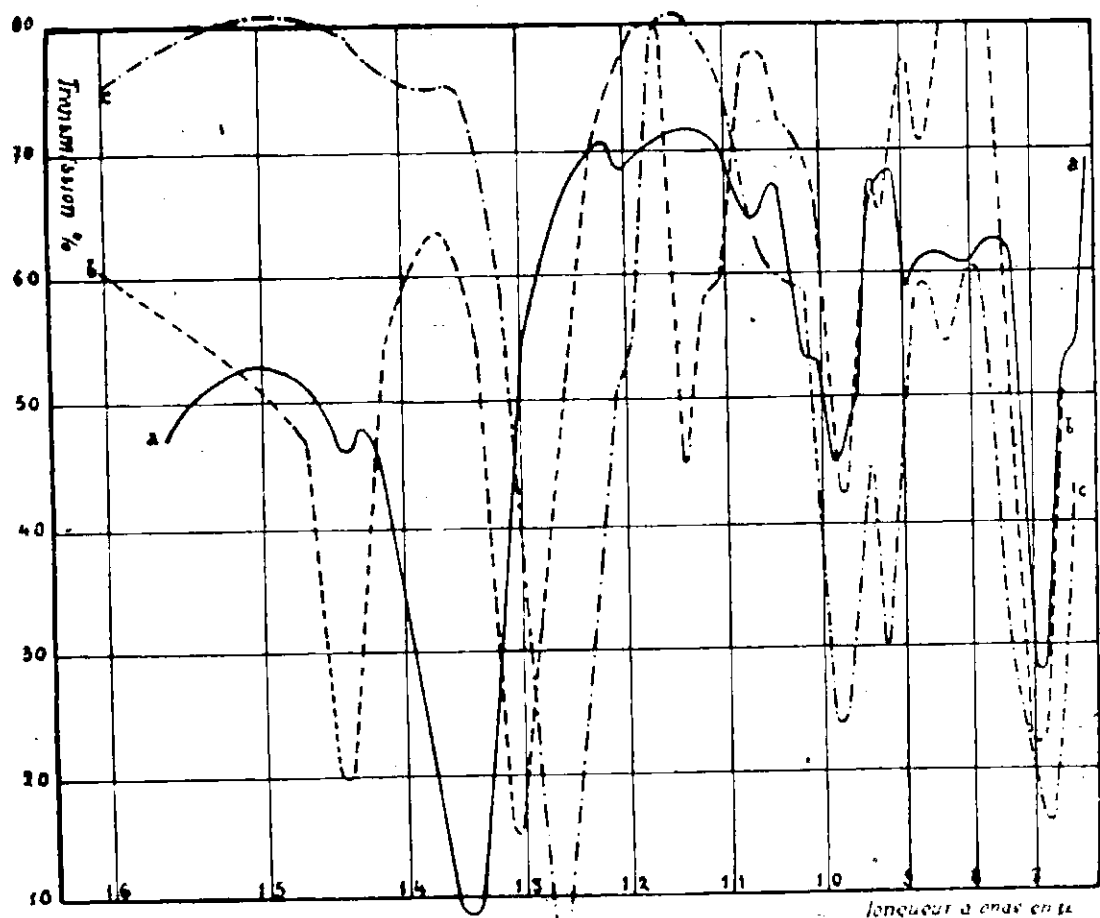


FIG. 27. — Transmission de l'ortho-xylène, sous 0,05 mm (courbe a), du méta-xylène sous 0,01 mm (courbe b), du para-xylène, sous 0,05 mm (courbe c).

vers 12,6 μ pour le para, vers 13 μ , pour le méta et vers 13,5 μ pour l'ortho; et le méta donne vers 14,5 μ , un maximum qui manque avec ses deux isomères. Ces caractères se présentent comme assez nets pour que l'on puisse reconnaître et probablement doser un des xylènes isomères dans un mélange des deux autres. On peut aussi comparer les résultats obtenus entre 9 et 10 μ . La figure 28 se rapporte à un ortho-xylène impur qui contenait environ 10 0/0 de méta et 1 ou 2 0/0 de para. On voit nettement dans les bandes marquées o, m, p, comment les attributions peuvent s'effectuer. Des conclusions pratiques se déduisent aussi de l'étude de l'infrarouge pour d'autres exemples d'isomérisie de position comprenant les hydrocarbures aromatiques cités plus haut.

Il nous a été également possible de suivre les modifications dans la composition des fractions de distillation de diéthyl-, triéthyl- et tétraéthyl-benzène. Quoique ces différents hydrocarbures fussent donnés chacun comme contenant seulement des isomères de position, l'infrarouge indique, par exemple, la présence de petites quantités de triéthyl- ou de tétraéthyl-benzène dans les produits étiquetés respectivement diéthyl- et triéthyl-benzène. Nous avons montré plus haut, à propos des

fractions de distillation provenant d'essences, comment on pouvait identifier la présence de carbures aromatiques déterminés.

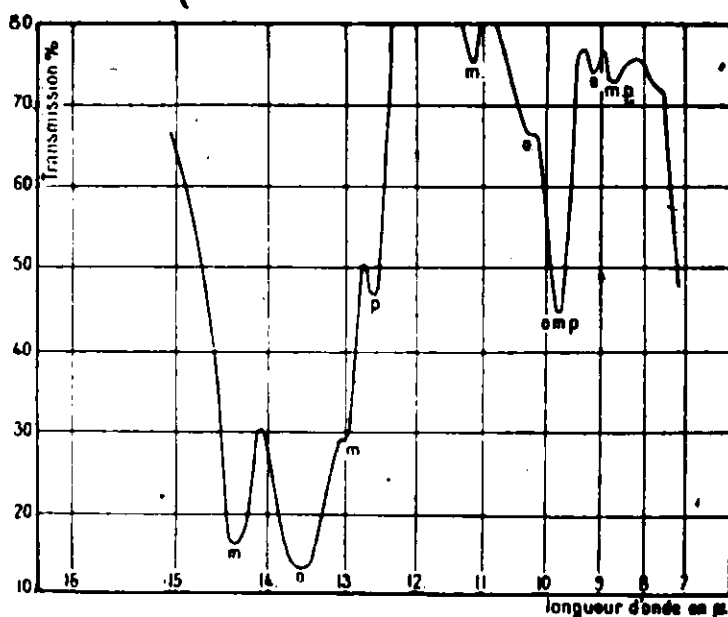


FIG. 28. — Transmission d'un ortho-xylène impur (sous 0,01 mm).

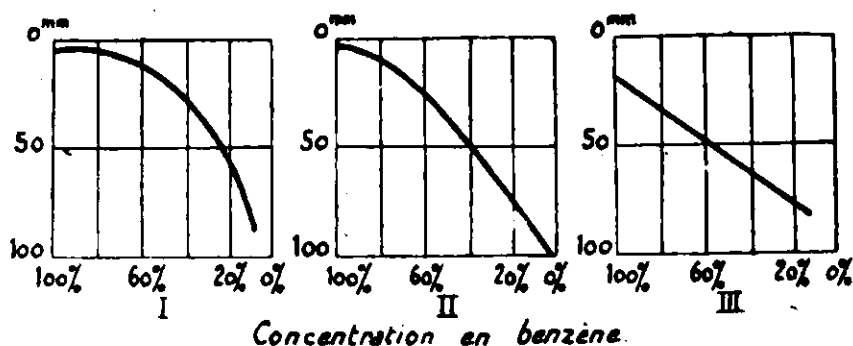


FIG. 29. — Dosage du benzène dans le cyclohexane (I), du toluène dans le méthyl-cyclohexane (II) et du méta-xylène dans le para-diméthyl-cyclohexane (III) (d'après M^{lle} B. Manière). (En ordonnées est porté le rapport des elongations lues, sur les enregistrements des spectres, pour les longueurs d'onde 8730 Å — bande CH = — et 8094 Å — région dépourvue d'absorption sélective.)

Pour bien mettre en évidence que d'excellents résultats s'obtiennent également dans toute autre région infrarouge, convenablement employée, nous citerons les déterminations de M^{lle} Manière sur les mélanges benzène-hexane, benzène-cyclohexane, toluène-hexane, toluène-méthyl-cyclohexane, méta-xylène-hexane, méta-xylène-para-diméthyl-cyclohexane. La teneur en benzène, par exemple, est définie par l'intensité de la bande 8.730 Å, attribuée au groupement CH =, que l'on détermine arbitrairement par le rapport des elongations de l'appareil récepteur à 8.730 Å et 8.094 Å (cette dernière région étant assez éloignée des bandes d'absorption des hydrocarbures pour qu'elles n'exercent pas d'influence sensible). Les résultats, donnés dans la figure 29, indiquent que les courbes relatives aux carbures aliphatiques saturés diffèrent peu de celles des carbures cyclaniques et que, par suite, le dosage des carbures benzéniques reste sensiblement indépendant du corps mélangé avec eux. Il suffira de tracer, une fois pour toutes, ces courbes, après rectification grossière du produit, pour séparer le benzène du toluène et du xylène afin d'obtenir sans difficulté, dans un temps limité (quelques minutes) et avec environ 4 cm³ de substance, un dosage des carbures aromatiques à 5 0/0 près.

Carbures cyclaniques.

L'étude des cyclopropane, cyclobutane, cyclopentane, cyclohexane, cycloheptane, cyclooctane, substitués ou non substitués, permet de mettre en évidence

comme l'on pouvait s'y attendre, des variations importantes dans les spectres d'absorption infrarouges. Pour certaines bandes seulement, on observe un déplacement régulier des maxima avec l'augmentation du nombre des atomes de carbone dans le cycle.

D'autre part, la substitution d'une seule chaîne carbonée de plus en plus longue (du méthyl-cyclohexane, à l'octodécyl-cyclohexane) nous ramène au classement d'un hydrocarbure dans sa série homologue. Les isomères de position : par exemple les quatre carbures : diméthyl-1.1, *o*, *m*, *p*, cyclohexanes se distinguent facilement entre eux par leur spectre infrarouge. Mais il apparaît un nouveau cas d'isomérisie, dû à la position des atomes d'hydrogène. Ainsi il existe des isomères *cis* et *trans*. Parmi eux, nous avons étudié les diméthyl-cyclohexanes *o*, *m*, *p*, le diméthyl-1.2 cyclopentane, le méthyl-éthyl-1.2 cyclopentane, le diéthyl-1.2 cyclopentane, le méthyl-propyl-1.2 cyclopentane. Ces stéréoisomères apparaissent très difficiles à séparer, et il est fort utile de posséder des méthodes physiques pour s'assurer que le travail a été poussé à fond. Comme le montre la figure 30, les bandes fortes de

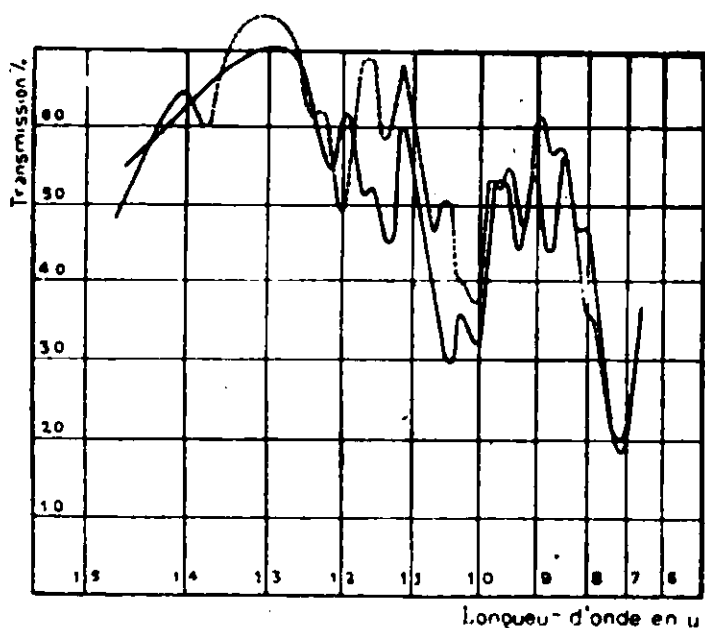


FIG. 30. — Transmission des ortho-diméthyl-cyclohexanes stéréoisomères (sous 0,25 mm) (dérivés *cis*; trait discontinu, dérivé *trans*; trait continu) (d'après J. Lecomte, L. Piaux et O. Miller).

l'isomère *cis* ne se retrouvent pas dans le *trans*, ni inversement celles du *trans* dans le *cis*, ce qui permet de distinguer ces composés très voisins. L'étude de l'effet Raman conduit d'ailleurs à renforcer ces conclusions.

Carbures à deux noyaux benzéniques.

Grâce à l'amabilité de M^{me} Ramart-Lucas, nous avons pu étudier des composés parfaitement purs, allant du diphenyle au diphenyl-octane. Ils avaient fait l'objet d'un examen dans l'ultraviolet, et c'est la comparaison de ces résultats avec ceux de l'infrarouge qui donne un intérêt particulier à cette question. Dans l'ultraviolet comme dans l'infrarouge, on observe des modifications profondes relativement à la position et à l'intensité des bandes, lorsque les deux noyaux, primitivement accolés avec le diphenyle, s'écartent progressivement jusqu'au diphenyl-méthane et au diphenyl-éthane (fig. 31 et 32). A partir de ce moment, les deux cycles aromatiques se présentent comme à peu près indépendants, et agissent chacun pour leur compte. Dans l'ultraviolet, on observe peu de changements, quand on s'avance jusqu'au diphenyl-octane, parce que les groupements CH₂ de la chaîne se présentent comme « transparents » dans la région étudiée. Au contraire, dans l'infrarouge, une fois fixées les bandes caractéristiques du noyau aromatique, qui éprouvent peu de changements en allant du diphenyl-éthane au diphenyl-octane, la chaîne carbonée qui les sépare possède, ainsi que nous l'avons vu, des maxima d'absorption caractéristiques et variables avec sa longueur. On s'explique donc pourquoi on trouve des différences entre les spectres infrarouges des différents homologues.

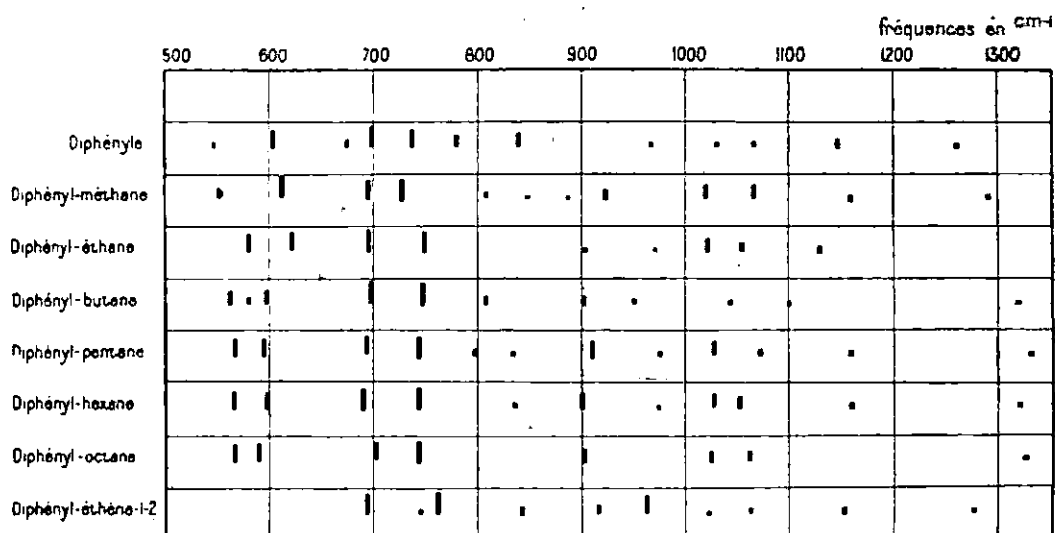


FIG. 31. — Positions et intensités des maxima d'absorption de carbures possédant deux noyaux benzéniques.

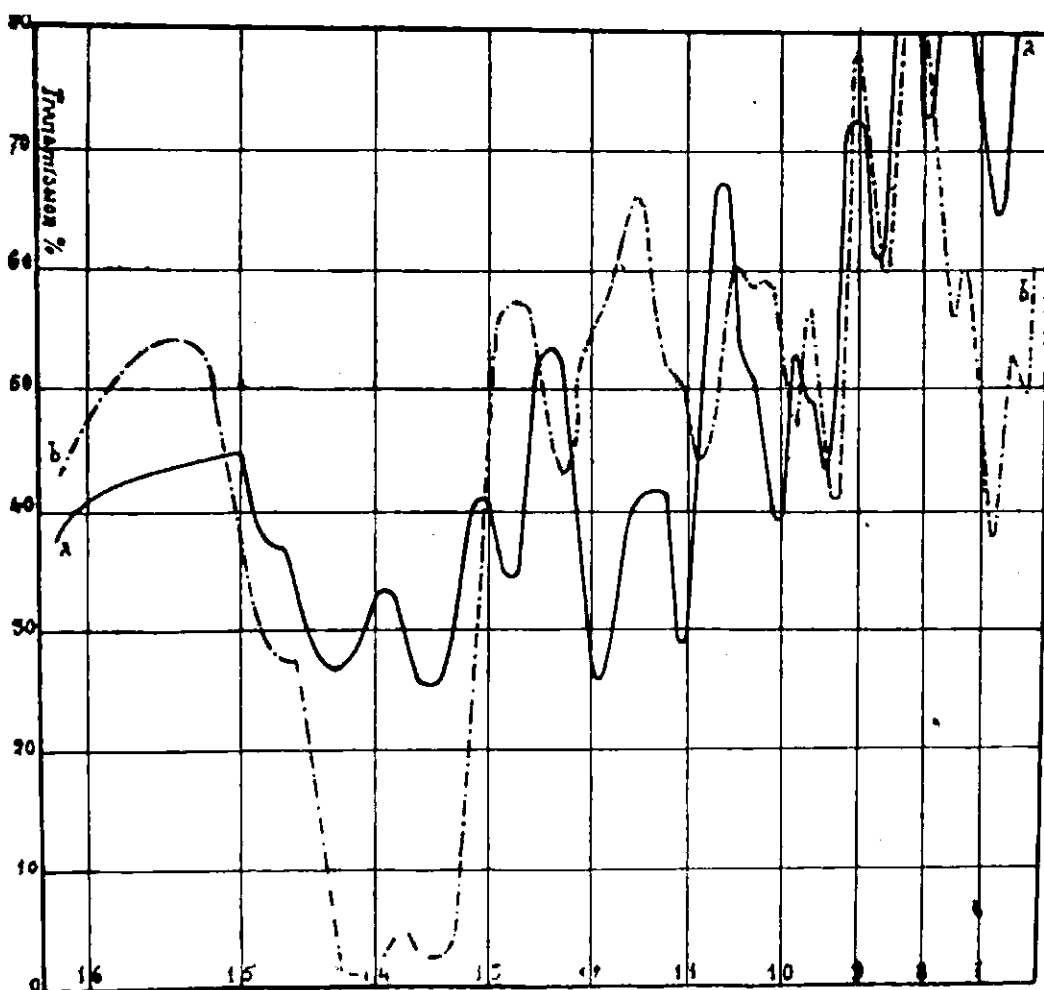


FIG. 32. — Transmission du diphényle (en solution dans le sulfure de carbone sous 0,2 mm) courbe a, et du diphényl-méthane (surfondu sous 0,1 mm) courbe b.

Carbures naphthaléniques.

L'isomérisie de position donne lieu à des remarques analogues à celles que nous avons faites pour les carbures benzéniques. Distinction par leurs spectres infrarouges des α et β -méthyl-naphtalènes, des α et β -benzyl-naphtalènes, des diméthyl-naphtalènes 1.2, 2.3, 1.6, 2.6, 2.7, des dibenzyl-naphtalènes-1.4 et 1.8 (fig. 33).

La figure 8 donne immédiatement les différences pour les isomères 2.3 et 2.7, étudiés sous forme d'une mince couche solide.

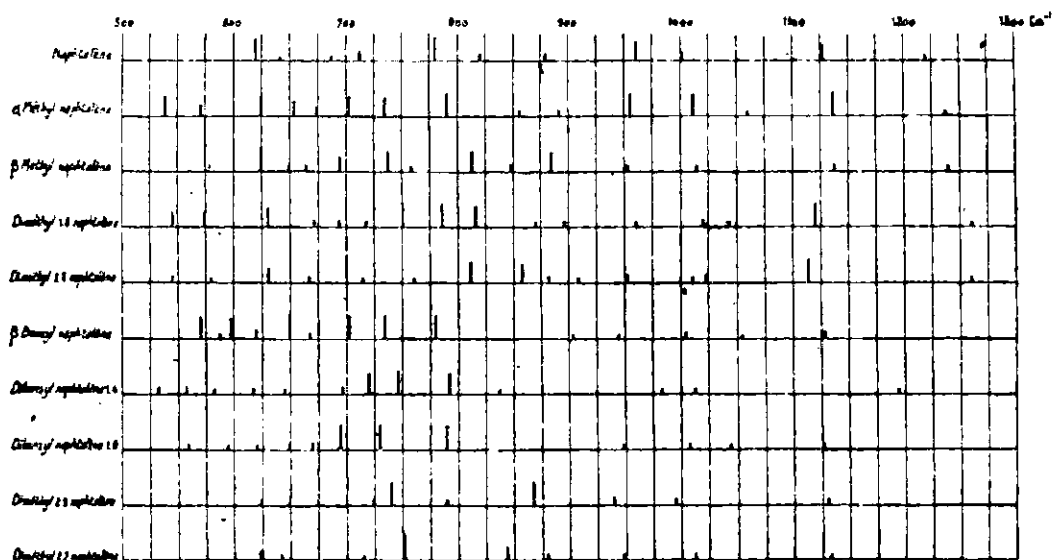


FIG. 33. — Positions et intensités des maxima d'absorption de carbures naphthaléniques mono- et disubstitués.

Comme on pouvait le prévoir, la saturation progressive des noyaux aromatiques en passant du dihydro- au tétrahydro- au décahydro-naphthalènes et à leurs dérivés se traduit par des modifications appréciables dans les spectres infrarouges de ces composés, ainsi que dans ceux de leurs dérivés substitués. Les décalines *cis* et *trans* confirment les conclusions données pour la distinction des carbures cyclaniques stéréoisomères.

Carbures anthracéniques.

On peut se demander si, avec ces composés à poids moléculaire déjà élevé, le spectre infrarouge conduira encore à de bons résultats. La réponse doit être affirmative, car à des composés voisins comme les dibutyl-9.10 et diisobutyl-9.10 anthracènes appartiennent des courbes de transmission de même allure, mais avec néanmoins des différences très nettes (fig. 34). Nos études concernent les spectres

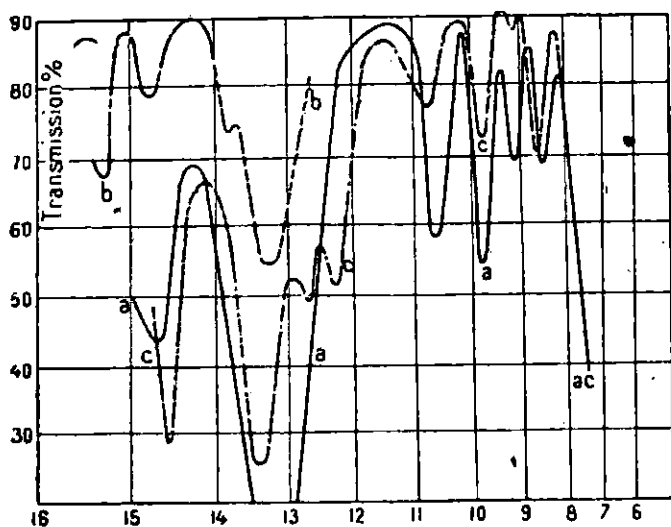


FIG. 34. — Transmission du dibutyl-9.10-anthracène (courbe a, solution saturée dans le sulfure de carbone sous 0,4 mm; courbe b, solution diluée sous 0,2 mm) et du diisobutyl-9.10-anthracène (courbe c, solution saturée dans le sulfure de carbone sous 0,4 mm).

de carbures anthracéniques substitués avec des groupements tels que méthyl, diéthyl, dibutyl, diisobutyl, diisoamyle. Mais le recours à l'infrarouge donne des résultats plus intéressants encore en suivant la saturation progressive des noyaux :

dihydro-, tétrahydro-, hexahydro-, octohydro-, décahydro-, perhydro-anthracène, ou en distinguant les cas d'isoméries tels que le dihydro-9.10 diisobutyl-9.10 anthracène et le dihydro-9.9 diisobutyl-10.10 anthracène ou les dibenzanthracènes 1.2 ou 2.3.

Carbures polycycliques.

Nous ne donnerons pas une liste de tous les termes étudiés. On peut s'assurer, par l'examen de la figure 35, que le phénanthrène et le rétène, quoique correspondant à des structures compliquées :

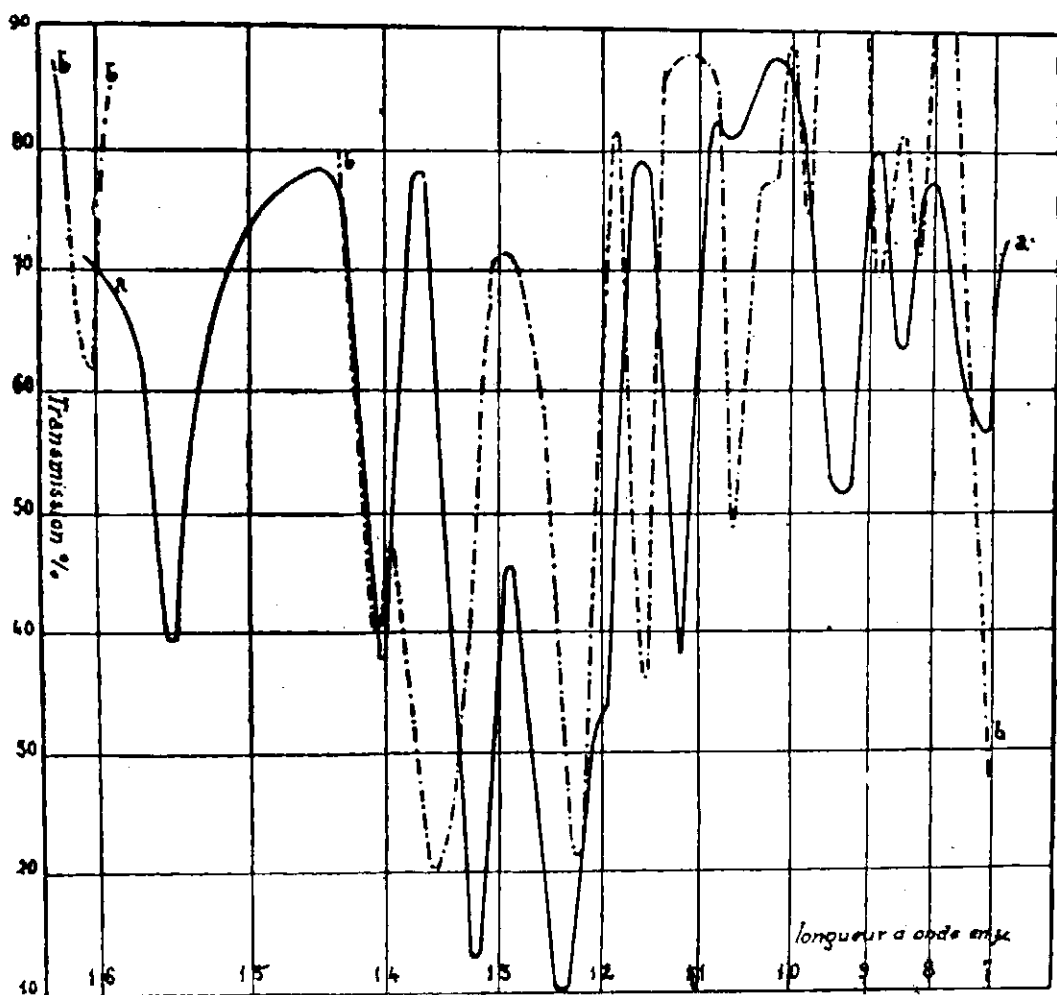


FIG. 35. — Transmission du rétène (en solution dans le sulfure de carbone sous 0,2 mm) courbe a, et du phénanthrène (en solution dans le sulfure de carbone sous 0,4 mm) courbe b.

1° Donnent des bandes infrarouges bien marquées, alors que l'on pouvait craindre qu'une multitude de petits maxima se réunissent pour donner lieu à des régions d'absorption étendues et sans structure;

2° Se laissent distinguer facilement l'un de l'autre. Donc, ici encore, l'effet des substitutions, même pour les carbures à poids moléculaire élevé, se traduit par une modification profonde du spectre. Malgré la complexité des formules, les carbures du groupe du phénanthrène présentent certaines analogies en particulier sous forme d'une très forte bande vers 740 cm^{-1} [tétrahydrophénanthrène, octohydrophénanthrène, benzo-9.10-phénanthrène, picène (dibenzo-1.2, 7.8-phénanthrène), chrysène (benzo-1.2 phénanthrène), pyrène (benzo-4.5 phénanthrène)] (fig. 36).

Des conclusions analogues résultent de l'étude du fluorène et de ses dérivés (éthylidène-fluorène, phényl-9 fluorène, benzo-2.3 fluorène) de l'indène et du méthyl-1 indène, de l'hydrindène, de l'éthylidène-1 hydrindène et du diméthyl-2.2 hydrindène.

Des spectres avec des bandes nettes s'observent aussi pour l'acénaphène, le fluoranthène, le β -dinaphtyle et le truxène. Avec ces deux derniers, en particulier, la méthode des poudres conduit à de bons résultats.

Alors que, pour les carbures aromatiques ou cyclaniques, la région de 7 à $15\text{ }\mu$ donnait, à elle seule, des résultats suffisants, lorsque les molécules deviennent

plus compliquées, il convient de prolonger les déterminations vers de plus grandes longueurs d'onde jusque vers 18 ou 20 μ et peut-être au delà, si l'on ne craint pas les difficultés d'expérimentation, qui augmentent beaucoup avec l'accroissement de la longueur d'onde.

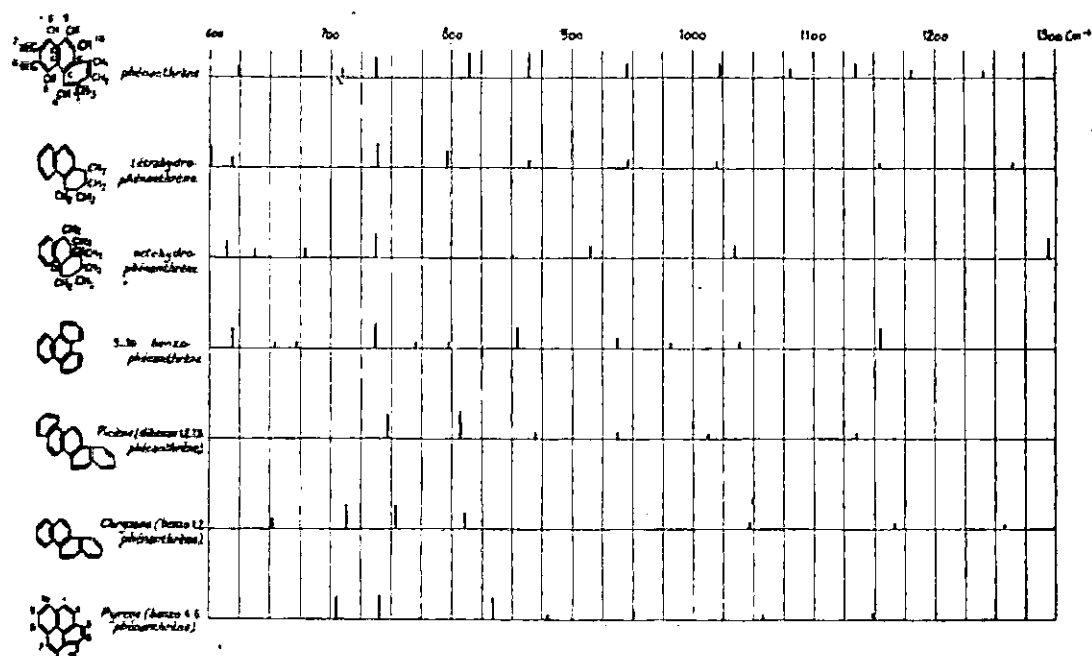


FIG. 36. — Positions et intensités des maxima d'absorption d'hydrocarbures polycycliques (groupe du phénanthrène).

Ces résultats trouvent une application dans l'étude des fractions de distillation d'huiles, obtenues au moyen d'un vide cathodique. Comme nous l'avons dit précédemment, le rendement de cette méthode de séparation reste, malgré tout, assez faible, aussi l'infrarouge se présente-t-il comme une méthode de choix, puisqu'il permet, avec quelques gouttes de substance seulement, d'obtenir des spectres qui varient suivant la fraction de distillation étudiée (fig. 37). Quand on compare ces

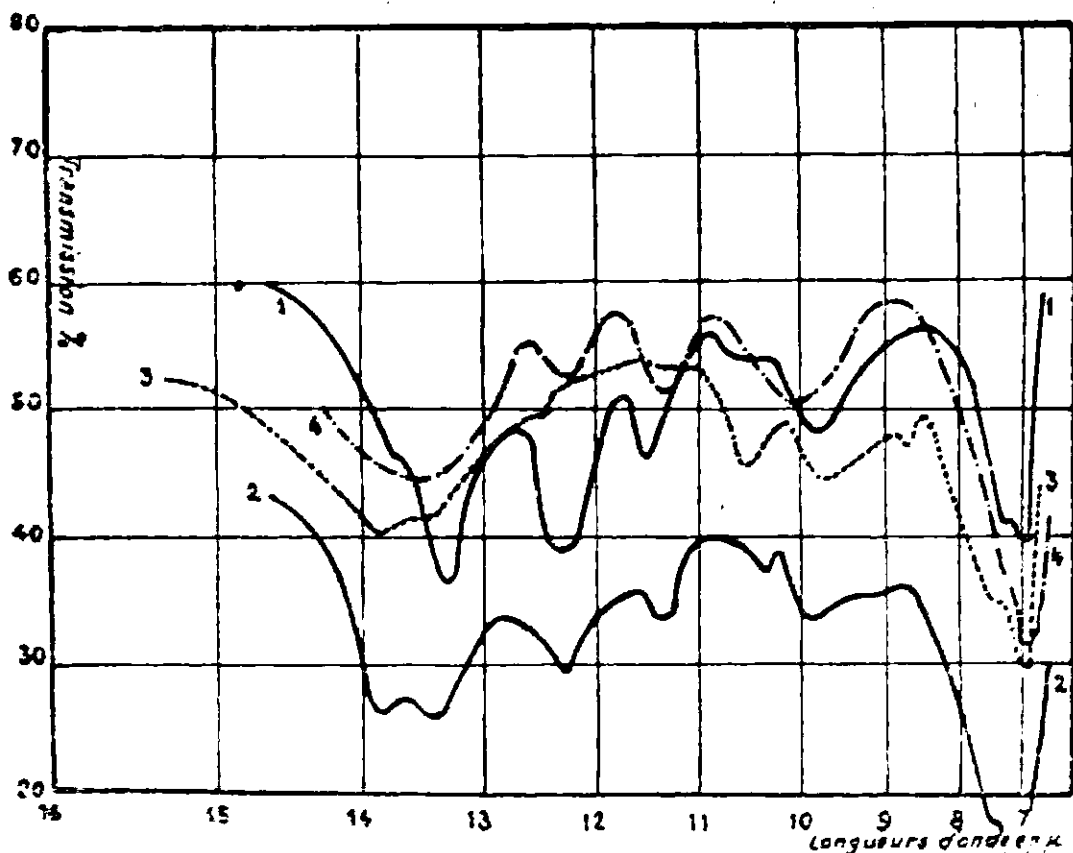


FIG. 37. — Transmission de diverses fractions de distillation d'une huile (sous 0,25 mm, courbe 1 et sous 0,1 mm, courbe 2).

courbes à celles qui sont données plus haut (fig. 18), on constate immédiatement des différences considérables : ce qui indique, sans aller plus loin, que les deux huiles étudiées contiennent des classes de carbures très différentes. Avec la figure 37, il reste également difficile de préciser les constituants exacts, mais, d'après l'aspect de la région de 12 à 14 μ , on peut indiquer que des carbures polycycliques du type des hydro-naphtalènes ou des hydro-anthracènes existent probablement à l'exclusion presque complète des hydrocarbures à longues chaînes aliphatiques, ou des hydrocarbures aromatiques. Les proportions de ces constituants varient d'un échantillon à l'autre, ce qui se traduit par des modifications dans les courbes de transmission. On notera aussi que l'absorption diminue dans la même zone spectrale, à mesure que l'on étudie des fractions passant à des températures plus élevées (échantillons 1 à 4).

IV

Maintenant que nous sommes en possession des spectres infrarouges des hydrocarbures, nous nous proposons de les interpréter avec le minimum de développements théoriques, qui rappelleront en partie des considérations acquises en dehors de nous, mais qui correspondront aussi à des applications originales. Jusqu'ici, nous nous sommes borné à des comparaisons, que l'on peut qualifier d'empiriques, relativement à la position des maxima d'absorption, à leur intensité. Ce stade ayant été franchi, nous essaierons de dégager quelques conclusions plus générales relatives aux spectres et à la structure des hydrocarbures.

Interprétation des spectres des hydrocarbures.

On admet habituellement que, sauf pour les terres rares, les électrons ne jouent pas de rôle dans l'apparition des bandes d'absorption infrarouges. Celles-ci sont dues à des vibrations des molécules, ou à des vibrations et des rotations simultanées, ou à des rotations seules (infrarouge lointain). Lorsqu'une onde infrarouge traverse un milieu matériel, elle met en mouvement par résonnance des vibrateurs constitués par des molécules, par des groupes d'atomes dans les molécules ou par des groupements de plusieurs molécules. On ne sait pas encore s'il s'agit d'un mécanisme purement mécanique, d'un phénomène électro-magnétique, ou d'un mélange des deux. Si l'on avait à faire à un mouvement désordonné des particules vibrantes, comme dans l'agitation calorifique par exemple, les zones d'absorption s'étendraient à des domaines spectraux plus ou moins vastes, sans présenter de maxima distincts.

Pour un hydrocarbure composé de n particules vibrantes, leurs positions sont fixées par $3n$ coordonnées. Si nous retranchons de ce nombre une rotation et une translation d'ensemble du système, nous arrivons à un total de $3n-6$ degrés de liberté, permettant un nombre égal de vibrations fondamentales ($3n-5$ s'il s'agit de molécules linéaires).

On suppose que ces n masses vibrantes sont reliées entre elles par des forces, et exécutent des vibrations suivant les principes de la mécanique rationnelle. Il convient d'appliquer les équations du mouvement d'un système de points matériels légèrement écartés de leur position d'équilibre. Les vibrations se représentent schématiquement dans nos figures en indiquant, par de petites flèches, la direction dans laquelle se fait le déplacement de chaque vibrateur à un instant déterminé du mouvement. Cette représentation permet ainsi de connaître approximativement la concordance ou la discordance de phase entre les oscillations des différentes particules, mais elle ne renseigne pas sur les amplitudes exécutées réellement par chacun des vibreurs.

On peut toujours dénombrer immédiatement le nombre des vibrations fondamentales d'un hydrocarbure, et dresser un tableau les répartissant en classes définies suivant leurs caractères : symétrique, antisymétrique, ou dégénéré par rapport aux éléments de symétrie irréductibles (plan, axe, centre). Pour le benzène, par exemple, dont nous justifierons plus loin la symétrie sénajre, on considérera le plan de la molécule σ_z , l'axe sénajre C_2 perpendiculaire à ce plan, pris une fois comme axe d'ordre 6 : C_6^2 , une fois comme axe d'ordre 3 : C_3^2 , et une fois comme axe d'ordre 2 : C_2^2 , un autre axe d'ordre 2 (C_2) contenu dans le plan de la molécule σ_z , et un plan σ_y perpendiculaire à cet axe. Ce tableau servira aussi à connaître la direction du moment électrique sinusoïdal provoqué par chaque vibration propre de la molécule, à en déduire les différents caractères spécifiques de chaque vibration, dont il sera question plus loin : leur activité ou leur inactivité relativement aux spectres de diffusion et d'absorption, la concordance ou

l'alternance de ces deux phénomènes pour un mouvement moléculaire déterminé, la dépolarisation des raies Raman, etc. Nous reproduisons ce tableau, déjà souvent donné avant nous.

	C_0^z	C_1^z	C_2^z	C_y	σ_y	σ_z	Raman	Infra-rouge	Nombre de vibrations fondamentales
A_{1g}	s	s	s	s	s	s	p	inact.	2
A_{1u}	s	s	s	s	as	as	v	inact.	0
A_{2g}	s	s	s	as	as	s	v	inact.	1
A_{2u}	s	s	s	as	s	as	v	M_z	1
B_{1g}	as	s	as	s	s	as	v	inact.	0
B_{1u}	as	s	as	s	as	s	v	inact.	2
B_{2g}	as	s	as	as	as	as	v	inact.	2
B_{2u}	as	s	as	as	s	s	v	inact.	2
E_{g+}	e	e	s	e	e	s	dp	inact.	4
E_{g-}	e	e	s	e	e	as	v	inact.	2
E_{u+}	e	e	as	e	e	as	dp	inact.	1
E_{u-}	e	e	as	e	e	s	v	$M_{\perp}$	3

(s = vibration symétrique; as = vibration antisymétrique; p = raie polarisée; dp = raie dépolarisée; e = vibration dégénérée; v = vibration interdite; M_z et $M_{\perp}$, directions du moment électrique induit, parallèle ou perpendiculaire à l'axe C_0^z).

A côté de ces vibrations fondamentales, qui se traduisent généralement par des bandes d'absorption les plus fortes du spectre, il existe tout une série d'*harmoniques* et de *fréquences de combinaison*. ν_1 représentant les fréquences des vibrations fondamentales, les fréquences des bandes harmoniques sont données par :

$$\nu = n \nu_1 (1 - n x)$$

où n correspond à la suite des nombres entiers et x à une petite constante. Si elle était nulle, les fréquences des harmoniques successifs seraient des multiples exacts de la fréquence fondamentale. x représente la mesure de « l'anharmonicité des vibrations ». Les intensités des harmoniques successifs décroissent rapidement, si bien que l'on en observe difficilement plus de deux ou trois.

Les fréquences de combinaison se calculent par :

$$\nu = \sum p_i \nu_i$$

où p_i représente des nombres entiers positifs et négatifs. Les fréquences de combinaison se traduisent aussi par des bandes beaucoup plus faibles que les bandes fondamentales. Certains travaux ont d'ailleurs fait un abus de ces fréquences de combinaison. Elles sont tellement nombreuses que l'on arrive à expliquer l'apparition d'une fréquence donnée à peu près quelconque. Aussi, pour présenter un intérêt, l'attribution des fréquences de combinaison, comme d'ailleurs celle des harmoniques, doit être étayée par des justifications précises (structure fine, règles de sélection, etc.).

Il faut retenir de ce préambule que, *même pour des composés relativement simples, le domaine infrarouge apparaît déjà comme possédant un nombre appréciable de vibrations propres distinctes*. C'est pourquoi, ainsi que nous l'avons dit, le recours à cette partie du spectre se présente comme si favorable, par exemple, pour des identifications d'hydrocarbures. On se rend compte également que, dans le proche infrarouge, s'accumulent, pour ainsi dire, les bandes harmoniques ou les bandes de combinaison, si bien que, toutes les fois où la dispersion des appareils ne se présentera pas comme suffisante, on mesurera une agglomération de maxima mal séparés, et les conclusions se présenteront nécessairement comme erronées.

L'interprétation des spectres infrarouges des hydrocarbures revient à identifier chaque bande d'absorption avec un mode de vibration déterminé, soit fondamental, soit harmonique ou de combinaison. Il n'existe pas de méthode permettant de résoudre ce problème ardu, dans le cas le plus général, et nous montrerons, par quelles voies détournées on essaie actuellement de l'aborder avec plus ou moins de succès.

Indiquons d'abord, qu'au cours du passage de l'onde infrarouge, la vibration des

particules fait généralement apparaître dans chaque molécule un moment électrique sinusoidal : la vibration donne alors lieu à une bande d'absorption infrarouge. Par contre, s'il n'existe pas de variation du moment électrique au cours du mouvement vibratoire, celui-ci ne correspond à aucune bande d'absorption infrarouge. Rappelons que, dans le spectre de diffusion, les règles des élections apparaissent différentes : sera inactive toute vibration fondamentale qui laisse fixe l'ellipsoïde des réfractivités.

Par exemple, s'il s'agit d'une molécule triatomique linéaire, les particules X et Y pouvant représenter des atomes ou des groupements considérés comme ponctuels, la vibration entièrement symétrique ν_1 ne fait pas varier le moment électrique, elle se présente donc comme inactive relativement à l'absorption. Par contre, les vibrations ν_2 et ν_3 (figure 38 a), qui produisent des raies infrarouges intenses, n'apparaissent pas dans le spectre Raman. Prenons encore une molécule plane, composée de 4 particules. Dans le mouvement gauche, indiqué sur la figure 38 b, il n'existe pas de moment électrique sinusoidal induit et, par suite, la vibration ne se manifeste pas dans le spectre d'absorption, mais seulement dans le spectre de diffusion. Lorsqu'un mode de vibration fondamental donne lieu à une variation du moment électrique, supérieure à celle que produisent les autres vibrations fondamentales, on peut en déduire que la bande infrarouge correspondant au premier mouvement se présentera comme plus intense que les autres. C'est le cas de la vibration gauche du benzène indiquée sur la figure 38 c d'ailleurs inactive dans le spectre Raman, qui se place vers $14,75 \mu$.

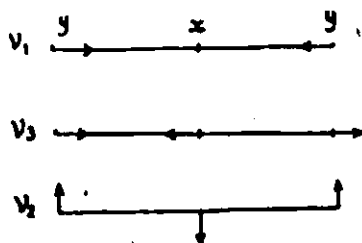


FIG. 38 a. — Vibrations d'un modèle moléculaire linéaire à trois masses.

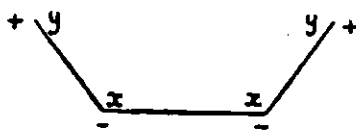


FIG. 38 b. — Vibration gauche d'un modèle moléculaire non linéaire à quatre masses. (intervertir les signes + et - sur l'une des moitiés de la figure)

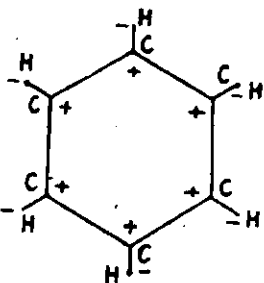


FIG. 38 c. — Vibration gauche du noyau benzénique.

Aussi bien que les vibrations fondamentales, dont il a été question jusqu'ici, les vibrations harmoniques ou les fréquences de combinaison sont soumises à des règles de sélection. Dans le cas des harmoniques ou des combinaisons, pour être actif en absorption ou en diffusion, il faut que le mouvement vibratoire obtenu s'identifie avec l'une des classes de vibration permises dans le phénomène considéré. Au moyen de la règle du produit symbolique, on trouvera immédiatement le résultat cherché. Le tableau, que nous avons donné pour le benzène, conduit ainsi aux prévisions suivantes :

	Classe de la vibration	C_6^2	C_3^2	C_2^2	C_2	σ_v	σ_h	
	A_{1u}	s	s	s	as	as	as	
	A_{2u}	s	s	s	as	as	as	
1 ^o Harmonique de	$A_{1u}; 2 A_{2u}$	s	s	s	s	s	s	du type A_1 , donc : p (Raman) et inactif (infrarouge).
	A_{1u}	s	s	s	s	s	s	
	A_{2u}	s	s	s	as	s	as	
Combinaison	$A_{1u} + A_{2u}$	s	s	s	as	s	as	du type A_1 , donc : v (Raman) et inactif (infrarouge).
	B_{1u}	as	s	as	s	as	s	
	E_g^+	e	e	s	e	e	s	
Combinaison	$B_{1u} + E_g^+$	e	e	as	e	e	s	du type E_g , donc : v (Raman) et actif <u>M</u> (infrarouge).

Il arrive souvent, pour des molécules à symétrie élevée, que des vibrations fondamentales, les unes permises et les autres interdites, conduisent à des combinaisons interdites en absorption (exemple : A_{1u} , interdit en infrarouge et A_{2u} , permis aussi en infrarouge) ou que, réciproquement, des vibrations fondamentales, inactives en absorption, se traduisent par des combinaisons permises (exemple : $B_{1u} + E_g^+$ toutes deux inactives en infrarouge) la même conclusion s'applique aux harmoniques (l'harmonique $2 A_{2u}$ est interdit en infrarouge, quoique la vibration fondamentale soit permise).

a) Pour un certain nombre de carbures à l'état de gaz ou de vapeur, chaque bande d'absorption, étudiée avec une grande dispersion, se décompose en un certain nombre de raies. Celles-ci, on le sait, sont dues à des rotations de la molécule qui se produisent en même temps que la vibration. Dans le cas d'une oscillation, au cours de laquelle le moment électrique varie parallèlement à l'axe de la molécule, la structure fine de la bande se présente comme relativement simple et se compose de raies équidistantes (en première approximation) (branches P et R), situées de part et d'autre du centre de la bande, composé lui-même, généralement, de raies très serrées (branche Q). Dans le cas de molécules linéaires, la branche Q arrive à manquer totalement. S'il s'agit, au contraire, d'une bande correspondant à une variation du moment électrique, perpendiculairement à l'axe de la molécule, elle se décompose en une succession de bandes de structure parallèle, déplacées les unes par rapport aux autres. Leurs branches Q centrales, se présenteront comme sensiblement équidistantes, tandis que leurs branches P et R se superposeront dans un enchevêtrement difficile à résoudre (fig. 39).

Lorsque l'on pose de la structure fine d'une bande, on peut donc immédiatement indiquer à quelle sorte de mouvement vibratoire de la molécule elle appartient, et éviter des erreurs grossières d'identification. Malheureusement, en raison des difficultés expérimentales considérables, on ne connaît les structures fines que pour très peu de carbures à l'état gazeux ou de vapeur. Ces molécules correspondant à des moments d'inertie généralement considérables, il en résulte des structures fines très serrées, et, par suite, très difficiles à résoudre. Pour les termes liquides ou solides, l'augmentation de la dispersion n'a pas conduit, jusqu'à présent, à la mise en évidence d'une structure fine. Par suite, cette méthode ne donne, avec les hydrocarbures, que des résultats fort limités.

b) Si l'on connaît les fréquences des raies Raman, elles rendent les plus grands services pour interpréter les spectres infrarouges. On ne saurait trop recommander de mesurer simultanément les spectres d'absorption ou de diffusion des hydrocarbures. En raison des règles de sélection que nous avons indiquées pour ces deux phénomènes, plus la molécule possédera d'éléments de symétrie, et plus il existera de probabilités pour que les fréquences Raman ne se retrouvent pas en absorption et inversement, pour que les raies Raman ne correspondent pas à des bandes infrarouges. De cette concordance ou de cette alternance, on peut arriver à des identifications des fréquences observées avec des modes de vibration.

Prenons l'exemple simple du méthane. Par suite de la symétrie tétraédrale régulière de la molécule, au lieu des 9 vibrations que l'on prévoit pour un modèle à 5 masses vibrantes, seulement 4 d'entre elles seront distinctes. Elles se décomposent en une vibration simple ν_1 , et une vibration double dégénérée ν_2 (toutes deux actives seulement dans la diffusion) et deux vibrations triples dégénérées ν_3 et

ν_{as} (fig. 40) donnant, à la fois, chacune une raie Raman et une bande infrarouge. En tout, on prévoit seulement deux vibrations fondamentales actives dans l'absorption, qui se traduisent par les bandes de 3,3 et de 7,7 μ , les plus intenses du spectre. Comme les fréquences des vibrations de déformation sont toujours plus basses que celles des vibrations de valence, ν_{as} se place vers 3,3 μ et δ_{as} vers 7,7 μ .

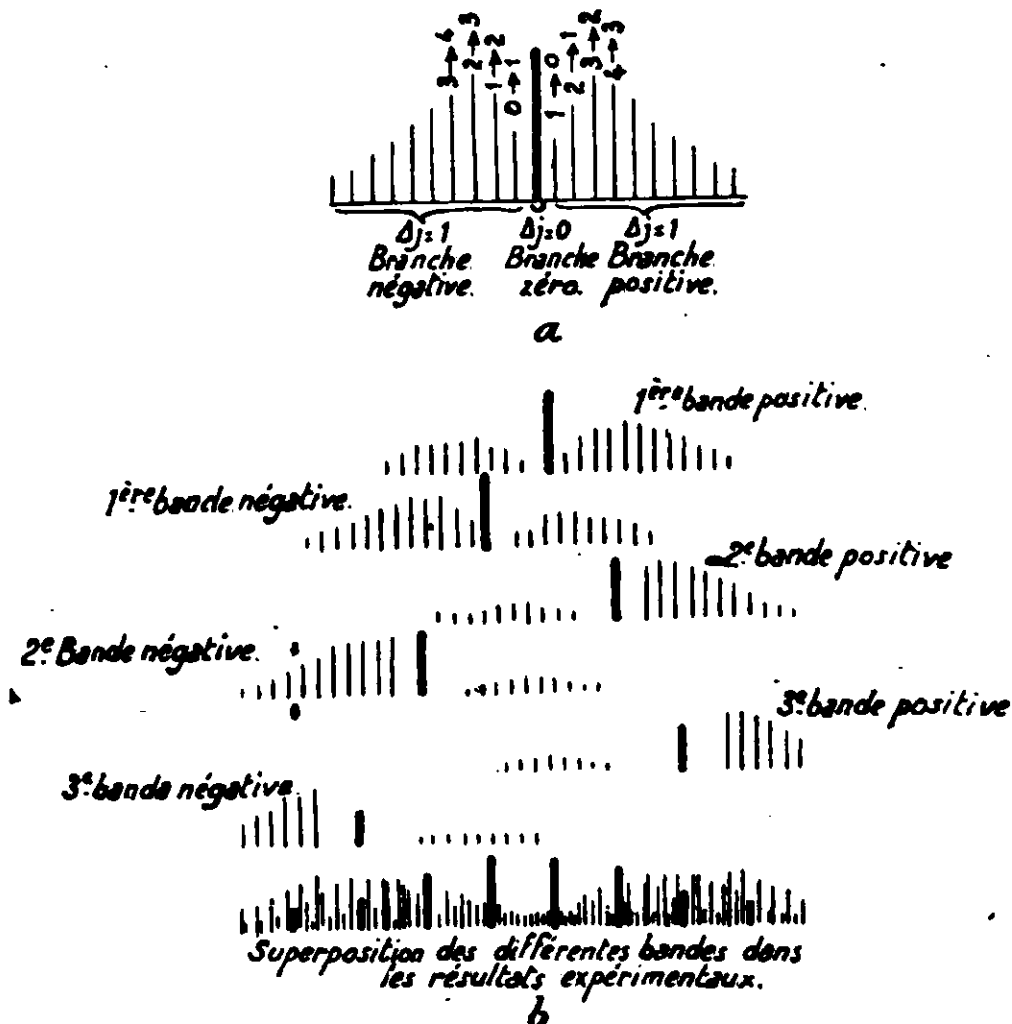


FIG. 39. — Schéma d'une bande « parallèle » a et d'une bande « perpendiculaire » b.

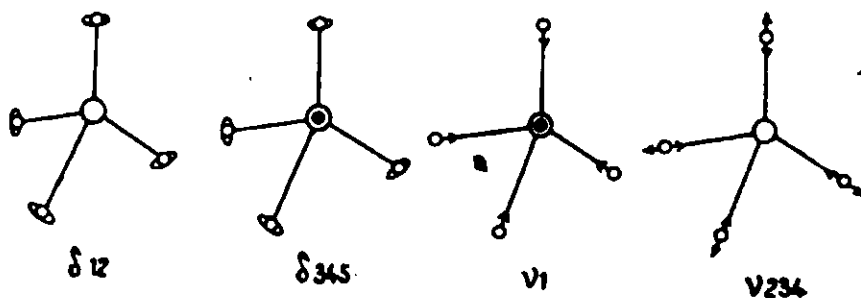


FIG. 40. — Modes de vibration d'une molécule tétraédrale régulière à cinq masses vibrantes (méthane).

Pour le benzène, la molécule est supposée plane avec un axe sénaire perpendiculaire à son plan : symétrie D_{6h} . Dans ces conditions, on trouve qu'aucune vibration active dans l'absorption ne doit donner de raies Raman, et inversement qu'aucune fréquence Raman n'apparaîtra dans l'infrarouge. Sur les 30 vibrations du modèle à 12 masses du benzène, 20 seulement se présentent comme distinctes, (10 étant doubles dégénérées). Elles se décomposent en 7 vibrations, actives dans la diffusion, 4 actives dans l'absorption et 9 interdites dans les deux phénomènes. La présence de l'axe sénaire a pour effet de donner un spectre pauvre en fréquences, relativement au nombre déjà élevé des masses vibrantes.

Dans tous les cas où la molécule possède un centre de symétrie, il y aura alternance entre la diffusion et l'absorption : les vibrations symétriques par rapport au centre donneront seulement des raies Raman et les vibrations antisymétriques par rapport au centre uniquement des bandes infrarouges. Par exemple, l'acétylène C_2H_2 , pour lequel on prévoit 5 modes de vibration distincts, dont deux doubles dégénérés (4 particules vibrantes, $3n - 5 = 7$), possède deux vibrations fondamentales actives dans l'absorption (ω_1 et ω_2) et 3 actives dans la diffusion (ω_1 , ω_3 et ω_4) (fig. 41). Il en est de même de l'acétylène lourd C_2D_2 , mais si l'on passe à l'acéty-

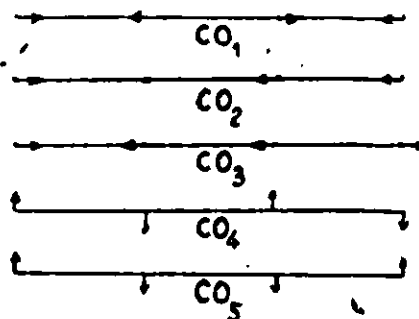


FIG. — 41. — Modes de vibration d'un modèle moléculaire à quatre masses (type acétylène).

lène demi-lourd C_2HD , tous les modes de vibration apparaissent à la fois dans le Raman et dans l'infrarouge. Pour C_2HD , les bandes infrarouges attribuables aux oscillations ω_1 , ω_2 , ω_4 auront des fréquences intermédiaires entre les fréquences Raman ω_1 , ω_3 , ω_4 , correspondant à C_2H_2 et C_2D_2 .

Le naphthalène et l'anthracène possèdent un centre de symétrie : on s'explique ainsi qu'aucune bande infrarouge ne se retrouve dans le spectre Raman. Au contraire, avec le phénanthrène, isomère de l'anthracène, cet élément de symétrie a disparu et les interdictions concernant l'activité des vibrations dans l'absorption et dans la diffusion se trouvent levées.

Dans beaucoup de cas, quoique n'étant pas interdites dans la diffusion ou dans l'absorption, certaines vibrations produisent un trop faible mouvement de l'ellipsoïde des réfractivités ou une trop petite variation du moment électrique pour donner naissance à une raie Raman ou à une bande infrarouge. Ainsi le toluène ne conserve plus qu'un axe de symétrie binaire, situé dans un plan (symétrie C_2), de sorte qu'à l'exception de quelques mouvements gauches, toutes les vibrations se présentent comme capables de donner naissance à la fois à une raie Raman et à une bande infrarouge ; mais en raison de ce que nous venons de dire, ces spectres possèdent parfois une alternance que l'on peut qualifier de fortuite, et qui n'entre pas en ligne de compte pour l'établissement des éléments de symétrie. Il faut conclure de ce qui précède, que, *uniquement l'étude simultanée de l'absorption et de la diffusion peut donner une physionomie complète du spectre moléculaire.*

c) La connaissance de la dépolarisation des raies Raman permet immédiatement de choisir entre plusieurs hypothèses possibles. Ainsi, dans le groupement CH_3 , considéré en première approximation comme un modèle vibratoire angulaire à trois masses, deux vibrations de valence ν_1 et ν_2 (fig. 42) se placent vers 2.945 et



FIG. 42. — Modes de vibration d'un modèle moléculaire angulaire à trois masses CH_3 ,

2.850 cm^{-1} . La première correspond à une raie Raman dépolarisée et la deuxième à une raie Raman polarisée. La bande infrarouge vers 2.945 cm^{-1} se rapportera donc, nécessairement, à la vibration antisymétrique et la bande infrarouge vers 2.850 cm^{-1} à la vibration symétrique.

Pour les carbures éthyléniques, certaines bandes entre 10 et 11 μ ou entre 11 et 12 μ , que nous avons indiquées comme provoquées par la présence de la liaison éthylénique dans la molécule, correspondent à des raies Raman dépolarisées, ce qui est un indice de vibrations gauches des atomes d'hydrogène par rapport au plan de la molécule. On conçoit, dès lors, que ces vibrations soient peu influencées par le reste de la molécule, et, en particulier, par l'allongement de la chaîne carbonée.

Dans le cas du méthane, une seule des vibrations donne une raie Raman pola-

risée (ν_1) les trois autres correspondent à des raies Raman dépolarisées, ce qui permet d'obtenir immédiatement, d'une autre manière, l'identification des bandes infrarouge observées avec des modes de la vibration de molécule.

d) Nous supposons maintenant que nous avons à faire au spectre infrarouge d'un hydrocarbure, pour lequel nous ne connaissons ni la structure fine des bandes, ni la dépolarisation des raies Raman, ni même le spectre Raman. C'est malheureusement un cas qui se présente souvent, aussi est-il intéressant de montrer ce que l'on peut néanmoins obtenir comme interprétation du spectre d'absorption.

Nous utiliserons une méthode comparative, qui existait bien avant nos recherches et que beaucoup d'auteurs emploient continuellement pour l'interprétation des spectres de diffusion. Notre seul mérite a consisté à en faire, depuis pas mal d'années, une application des plus suivies au spectre infrarouge. On compare entre eux, les résultats obtenus pour des composés présentant le même squelette carboné R, sur lequel viennent se greffer différents substituants X, que l'on considère en première approximation comme ponctuels. La formule générale R-X fait passer de l'amine à l'alcool, au carbure, au nitrile, au mercaptan, au chlorure, au séléniure, au nitrocorps, au bromure et à l'iodure, suivant que l'on prend $X = \text{NH}_2$, OH, CH_3 , CN, Cl, SH, SeH, NO_2 , Br, I. Du point de vue chimique, une telle classification ne présente pas de sens, mais elle conduit à d'excellents résultats, si l'on se place au point de vue des vibrations, où, comme nous l'avons dit, on se borne à appliquer les équations de la mécanique rationnelle. Un des avantages de cette analyse provient de ce que l'hydrocarbure ne se présente plus comme un échantillon isolé, mais que son spectre se rattache alors à ceux d'autres composés.

Ainsi le pentane (n) s'inscrit parmi les dérivés butyle (n), $\text{C}_4\text{H}_9\text{X}$, pour $X = \text{CH}_3$. On constate que certaines bandes d'absorption se déplacent notablement lorsque le substituant X varie, tandis que d'autres ne se modifient que peu en position (fig. 43). Si les maxima du carbure n'appartiennent pas aux régularités spectrales

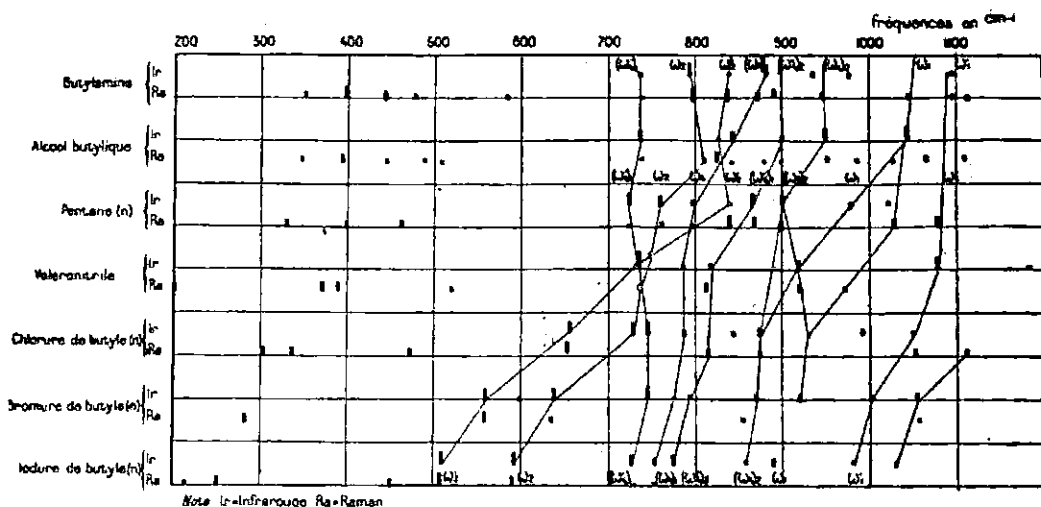


FIG. 43. — Positions et intensités de bandes d'absorption et de raies Raman de composés de la formule: $\text{C}_4\text{H}_9\text{X}$ (à chaîne normale).
(Spectres Raman suivant Kohlrausch et divers auteurs).

présentées par les autres substances, c'est que sa pureté laisse probablement à désirer. Chacune des suites de bandes, obtenue en faisant varier X, peut s'identifier plus ou moins facilement et plus ou moins sûrement avec un mode de vibration défini. Si l'augmentation du poids du substituant X entraîne des variations notables dans la position des maxima, on en déduira que, pour la vibration correspondante, le substituant X joue un rôle de premier plan.

De cette manière, on peut réduire la proportion d'arbitraire qui entre en jeu dans cette identification des vibrations, dès que l'on s'éloigne des carbures les plus simples, c'est-à-dire dès que le nombre des particules augmente. Une bonne vérification consiste à incorporer l'hydrocarbure dans le plus grand nombre de tableaux analogues à celui que nous avons donné. On arrive ainsi à comparer le pentane, non seulement aux dérivés $\text{C}_4\text{H}_9\text{X}$, mais encore de formule générale $\text{X}-(\text{CH}_2)_n\text{X}$, dans lesquels on prendra $X = \text{CH}_3$ pour les deux substituants identiques (fig. 44). Naturellement la possibilité de ces recoupements augmente avec le degré de ramification de la chaîne et le nombre des atomes de carbone de l'hydrocarbure.

S'il s'agit de dérivés aromatiques monosubstitués, la méthode reste la même. Ainsi, l'éthyl-benzène se rattache aux composés de formule générale $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{X}$ (tableau, fig. 45). Certaines suites de bandes possèdent une fréquence à peu près constante, quand on modifie le substituant X: elles indiquent que, dans le mou-

est intéressant parce que pour des dérivés tétrasubstitués 1.2.4.5, où les 4 substituants sont pareils, la molécule présente un centre de symétrie, de sorte qu'il existe une alternance entre le Raman et l'infrarouge. Lorsque les 4 substituants deviennent différents, quoique n'étant plus interdits, certains modes de vibration se traduisent par des bandes infrarouges ou des raies Raman trop faibles pour se laisser déceler, ce qui indique la nécessité d'étudier *à la fois* l'absorption et la diffusion pour obtenir une vue complète du spectre moléculaire.

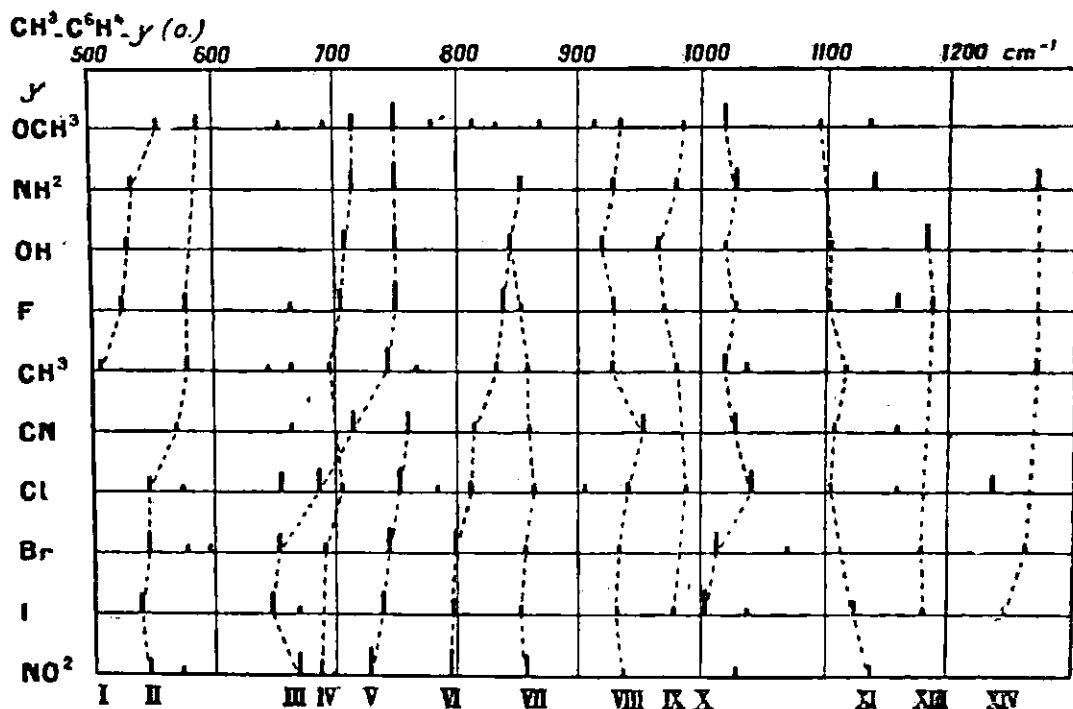


FIG. 46. — Positions et intensités des maxima d'absorption de composés de formule : $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Y}$ (1)
(2)

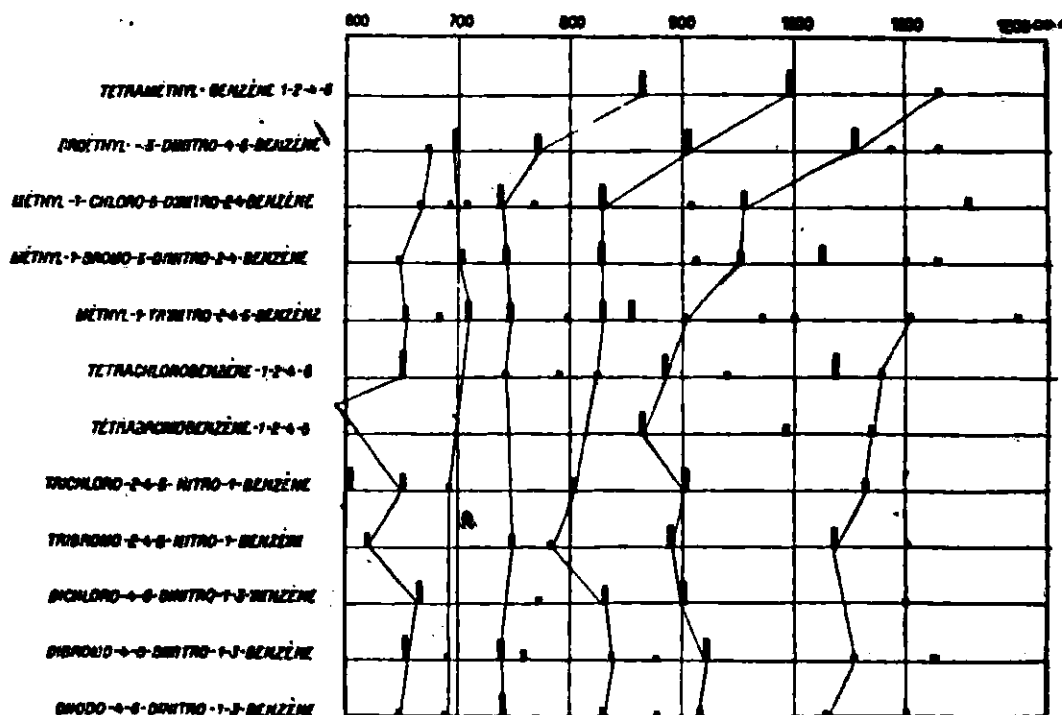


FIG. 47. — Positions et intensités des maxima d'absorption de dérivés benzéniques tétrasubstitués 1.2.4.5.

Suivant la figure 48, relative aux dérivés α -monosubstitués du naphthalène, le noyau exerce une influence prépondérante sur presque toutes les vibrations, car les fréquences des bandes dépendent peu du substituant.

Cette méthode, qui consiste à comparer des spectres des carbures avec ceux d'autres substances, donne ainsi d'excellents résultats dans des cas où tous les autres essais d'interprétation restent vains. On remarquera qu'il suffit, dans l'un

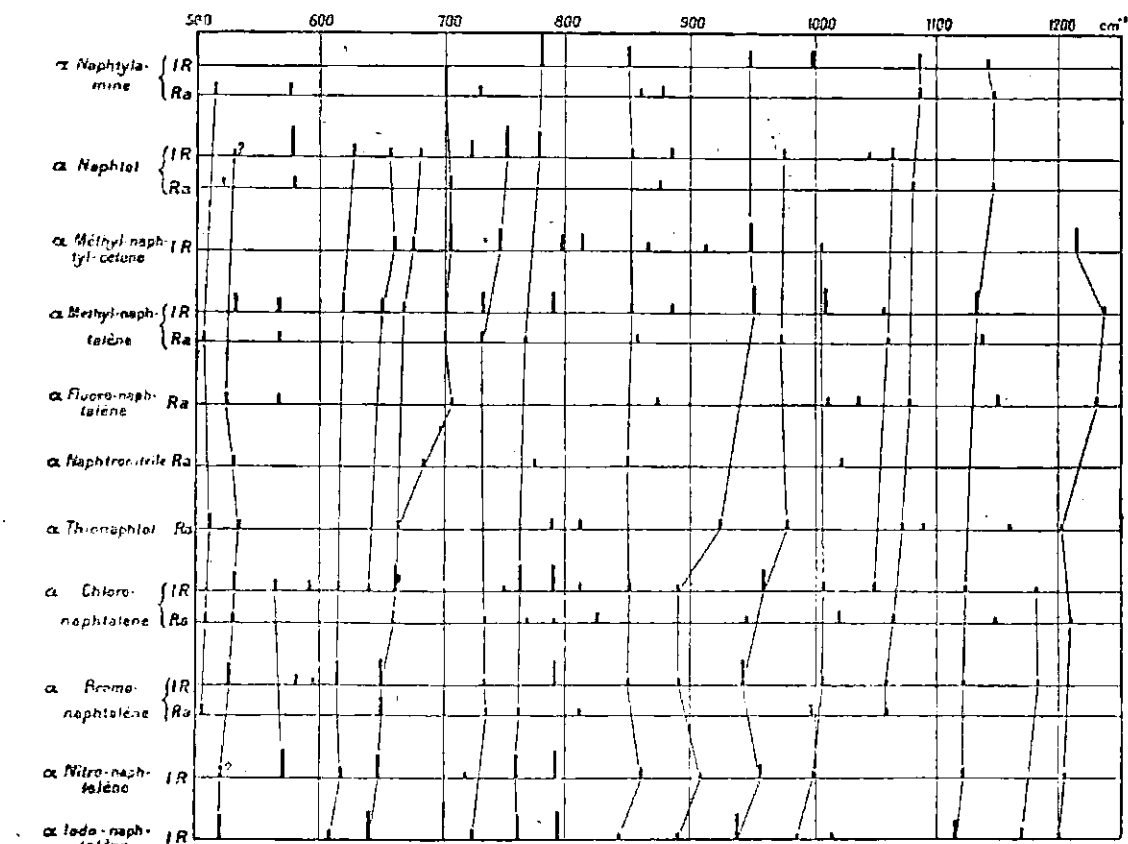


FIG. 48. — Positions et intensités des maxima d'absorption et des raies Raman de dérivés α -monosubstitués du naphthalène (Spectres Raman d'après divers auteurs).

des tableaux, de connaître avec exactitude les attributions des vibrations, relativement à l'une quelconque des substances, pour que celles de toutes les autres se trouvent également déterminées. Cette remarque est très intéressante, car, par exemple, la structure fine des bandes infrarouges ou la dépolarisation des raies Raman, obtenues pour un seul des dérivés du tableau pourront servir directement à l'interprétation des spectres de tous les autres, et en particulier à l'analyse du

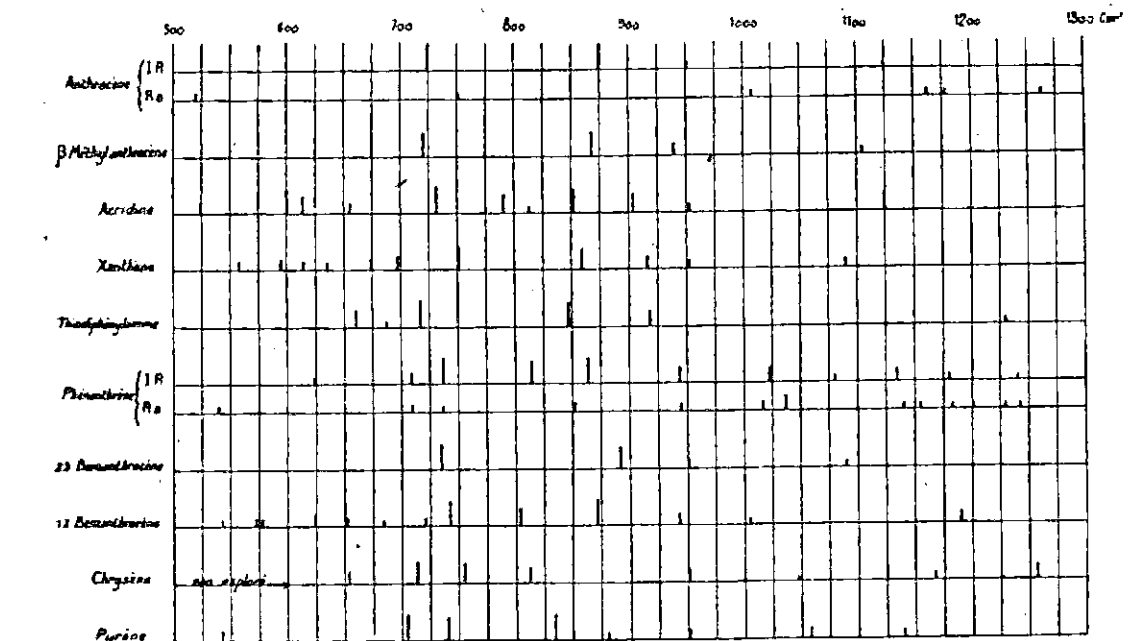


FIG. 49. — Positions et intensités des maxima d'absorption de divers hydrocarbures et de composés hétérocycliques (spectre Raman de l'anthracène et du phénanthrène, suivant Bonino et ses élèves).

spectre d'un hydrocarbure. L'inconvénient sérieux de cette manière de procéder provient de ce qu'elle exige un matériel expérimental considérable. Bien souvent, les physiciens ne possèdent pas les termes de comparaison nécessaires, et se trouvent ainsi arrêtés dans leurs interprétations.

Principalement pour les hydrocarbures polycycliques, les dérivés présentant les substitutions nécessaires à la formation de ces tableaux représentent souvent des corps très rares et difficiles à se procurer. Un essai d'analyse, encore plus grossier que celui qui précède, consiste à s'adresser aux isostères. On comparera ainsi le spectre de l'indène à ceux de l'indol, de la coumarone et du thionaphtène, ou le spectre de l'anthracène à ceux de l'acridine, du xanthène et de la thiodiphénylamine (fig. 49). Cette approximation donne parfois des déplacements intéressants de bandes, mais doit appeler de prudentes réserves, car le remplacement d'un atome de carbone par un atome d'azote, d'oxygène ou de soufre, par exemple, non seulement peut changer la symétrie de la molécule et faire apparaître de nouvelles bandes infrarouges — qui correspondraient à des vibrations interdites dans le cas de l'hydrocarbure (ainsi qu'on le prévoit en passant de l'anthracène aux autres dérivés hétérocycliques pris comme points de comparaison), — mais encore introduit de nouvelles forces de liaisons. Dès lors, les déplacements observés pour les bandes ne peuvent plus s'interpréter uniquement en fonction du changement des masses des groupements ou des atomes, ce qui rend les conclusions beaucoup moins sûres.

Structure des hydrocarbures.

Jusqu'à présent, nous nous sommes occupés de l'identification des hydrocarbures, d'après leur formule chimique, plus que de la manière dont les atomes se trouvaient répartis dans l'espace. Nous allons, dans cette dernière partie, indiquer sommairement comment les spectres moléculaires peuvent conduire à un choix entre plusieurs structures possibles. Soulignons, sans plus tarder, que beaucoup d'auteurs se sont occupés de cette question, et que nos exemples ne se rapportent que, dans une mesure limitée, aux travaux du Laboratoire des Recherches physiques.

Pour le *méthane*, les quatre atomes d'hydrogène se trouvent répartis aux sommets d'un tétraèdre régulier, qui porte en son centre l'atome de carbone. Avec l'*éthane*, deux configurations apparaissent possibles : les deux groupements CH_3 se trouvent disposés de manière à ce que les atomes d'hydrogène de l'un apparaissent en regard des atomes d'hydrogène de l'autre, ou bien l'un des groupements est tourné de 60° par rapport à l'autre, et les atomes d'hydrogène de l'un tombent dans l'intervalle qui sépare les atomes d'hydrogène de l'autre. Suivant la présentation schématisée de la figure 50 *a*, dans le premier cas, la droite qui joint les atomes de carbone

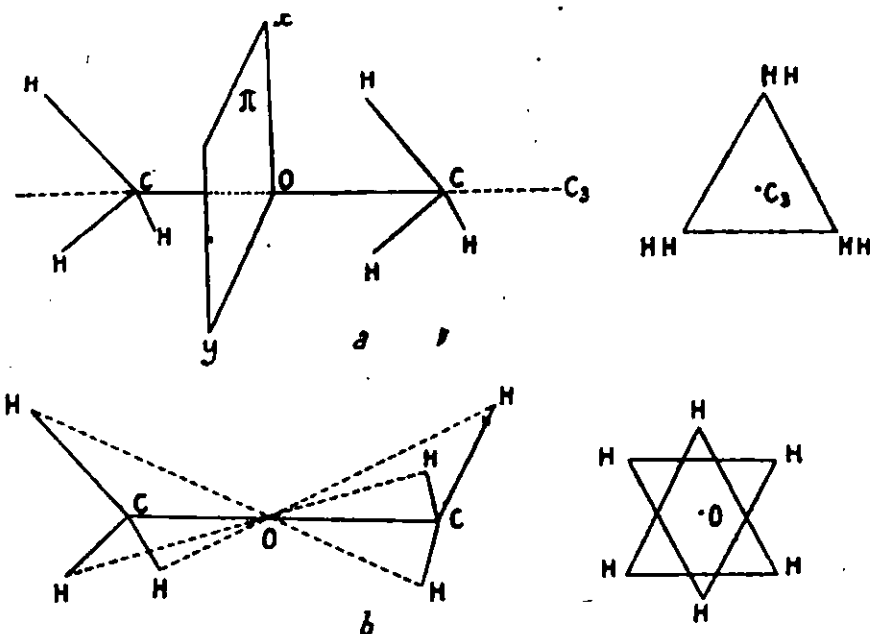


FIG. 50. — Configurations spatiales possibles pour l'éthane.

joue le rôle d'un axe de symétrie ternaire C_3 et le plan π (formé par deux axes de symétrie d'ordre 2, ox et oy), perpendiculaire à l'axe C-C en son milieu O constitue l'autre élément de symétrie principale (symétrie D_{3h}). En projection horizontale, la molécule se présente sous forme d'un triangle équilatéral. Dans la deuxième hypothèse moléculaire possible (fig. 50 *b*), la projection horizontale est un hexagone.

Il existe alors un centre de symétrie O , équidistant des deux atomes de carbone et, trois plans de symétrie σ_x , σ_y , σ_z , passant par cet axe (symétrie D_{3h}). Avec les deux symétries D_{3h} ou D_{6h} , la plupart des modes de vibration sont actifs seulement dans l'absorption ou dans la diffusion; néanmoins, dans le premier cas, six vibrations dégénérées, peuvent donner naissance à la fois à des bandes d'absorption ou à des raies Raman, alors que ce nombre est réduit à trois dans la deuxième alternative. Suivant différents auteurs, Bartholomé et Karweil en particulier, la première représentation (symétrie D_{3h}) semble la plus conforme aux résultats des spectres moléculaires. Tout se passe donc comme s'il existait une position privilégiée des deux groupements CH_3 , l'un par rapport à l'autre.

Pour les carbures saturés aliphatiques homologues, on fait, en première approximation, abstraction des atomes d'hydrogène, en considérant comme des masses ponctuelles les atomes de carbone avec les atomes d'hydrogène qui leur sont reliés. Dans la représentation habituelle, la chaîne carbonée forme une sorte de zigzag contenu dans un plan. S'il s'agit d'un carbure à nombre impair d'atomes de carbone, il existe alors un axe binaire xy , compris dans le plan de la molécule (fig. 51 a). La symétrie C_{2v} , qui correspond à cette figure, prévoit la concordance de toutes les raies Raman et des bandes infrarouges, sauf pour quelques vibrations gauches inactives dans l'absorption. Avec un carbure possédant un nombre pair d'atomes de carbone, les conclusions se présentent comme différentes. Il apparaît, en effet un centre de symétrie, ou si l'on préfère, un axe binaire C_2 , perpendiculaire au plan de la molécule (symétrie C_{2h}) (fig. 51 b). Dans ces conditions, aucune fréquence

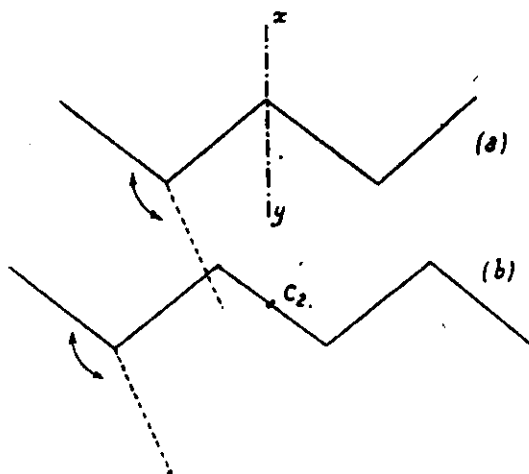


FIG. 51. — Configuration des chaînes carbonées d'hydrocarbures non ramifiées à nombre impair ou pair d'atomes de carbone.

Raman ne doit apparaître en absorption. Or, nous avons pu constater, avec d'autres auteurs, qu'on rencontre cependant des concordances de fréquences entre les deux phénomènes, trop nombreuses pour être qualifiées de fortuites. La seule explication possible consiste à admettre, qu'à côté de la structure régulière précédente en zigzag, et qui conduit à l'alternance observée, il existe une autre forme moléculaire, dans laquelle la symétrie moindre permet que des vibrations soient actives à la fois en absorption et en diffusion. Ce résultat se retrouve d'ailleurs avec les autres fonctions: amines, alcools..... bromures et iodures, et se traduit par le fait que les tableaux qui résument les spectres moléculaires de composés répondant à la formule R_nX , présentent plus de fréquences fondamentales qu'on ne serait en droit d'en attendre d'après le nombre des particules vibrantes. On imagine dès lors l'existence d'une deuxième forme moléculaire, qui pourrait, par exemple, se déduire de l'autre en faisant subir une rotation à l'une des extrémités de la chaîne carbonée. Cette représentation est suggérée par l'étude des formes moléculaires du butane (n) qui peuvent être « en chaise ou en cuvette » (fig. 52 a). Bien entendu, pour des

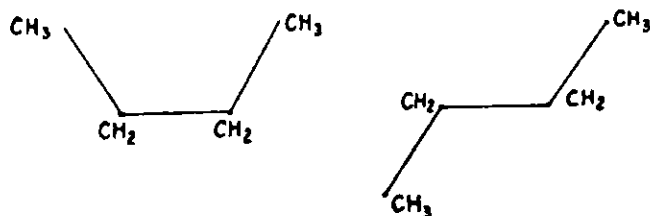


FIG. 52 a. — Configurations possibles pour un modèle moléculaire non linéaire à quatre masses (type butane n).

carbures comme l'isobutane (fig. 52 b), on n'arrive qu'à une seule forme moléculaire, de sorte que le spectre offre environ la moitié moins de fréquences fondamentales que pour le butane (*n*). Jusqu'ici, d'ailleurs, il n'a pas été possible, comme on le sait, de séparer ces différents constituants prévus pour les carbures d'après l'analyse des spectres infrarouge et Raman.

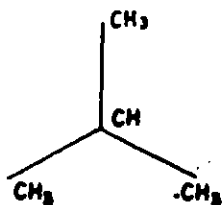


FIG. 52 b. — Seule configuration possible pour un modèle moléculaire en Y à quatre masses (type isobutane).

Des considérations analogues conduisent à admettre la présence de plusieurs formes moléculaires pour d'autres hydrocarbures aliphatiques (éthyléniques par exemple). On constate d'ailleurs, dans tous les cas, que malgré l'allongement de la chaîne carbonée, le nombre des formes moléculaires, qu'il convient de retenir pour obtenir une interprétation correcte du spectre observé, reste néanmoins généralement fixé à 2 (ou exceptionnellement 3). Il ne se montre aucunement utile d'imaginer une variété de structures moléculaires croissant avec le nombre des atomes de carbone. Il est vraisemblable d'ailleurs que, suivant la température, la pression, la dilution, etc., ces deux (ou trois) formes moléculaires des hydrocarbures en équilibre se transforment les unes dans les autres. Au cours du fonctionnement d'un moteur, les hydrocarbures se trouvent dans des conditions physiques extrêmement différentes de celles qui existent à l'état normal. et, à notre avis, les proportions relatives des différentes formes se trouvent probablement complètement modifiées, par rapport à ce qui existe à la température ambiante. Ainsi, pour classer un hydrocarbure suivant les possibilités de compression sans détonation qu'il offre, ou une huile suivant son pouvoir de lubrification, il faudrait tenir compte de leur structure moléculaire la plus probable, non pas dans les conditions ordinaires, mais dans celles auxquelles ils se trouvent soumis pendant le cycle de l'explosion.

A plusieurs reprises, nous avons indiqué que la symétrie sénnaire (D_{3h}) paraissait la plus probable pour le noyau benzénique. Cette conclusion, à vrai dire, se déduit difficilement de l'étude du benzène lui-même. En effet, on observe, contrairement aux prévisions, des concordances entre les spectres d'absorption et de diffusion. Elles peuvent s'attribuer, soit à une déformation de la molécule du benzène à l'état liquide, soit aussi comme de récentes recherches poursuivies à la Sorbonne semblent le montrer, à l'existence de molécules de benzène formées de cinq atomes de carbone avec une masse atomique 12, et d'un atome de carbone avec une masse atomique 13 (dans ces conditions, l'axe sénnaire se trouve remplacé par un axe binaire, contenu dans le plan de la molécule, ce qui rend actives, simultanément dans l'absorption et la diffusion, presque toutes les vibrations moléculaires). Il reste possible, d'ailleurs que les deux explications soient à considérer simultanément.

Ainsi que l'ont fait observer de nombreux auteurs, principalement Kohlrausch et ses élèves, avec la représentation de Kékulé (symétrie D_{3h}), on devrait observer une concordance entre les fréquences des raies Raman et des bandes infrarouges dans le cas des dérivés disubstitués para (exemple para-xylène) et tétrasubstitués-1.2.4.5 (tétraméthylbenzène par exemple) ce qui se montre contraire aux résultats expérimentaux. Les dérivés trisubstitués-1.3.5 (mésitylène par exemple) donnent lieu à une alternance entre les deux phénomènes, quelle que soit la symétrie adoptée (D_{3h} ou D_{3h}). Plusieurs centaines de spectres infrarouges, pour la plupart non publiés, ont été soumis au critérium précédent et nous amènent à conclure que tout se passe comme si la molécule de benzène était plane avec un axe de symétrie sénnaire perpendiculaire au plan de la molécule. Ce résultat qui apparaît en contradiction avec les idées habituelles, indique qu'en réalité il doit exister une résonance entre deux structures du type de Kékulé qui se montrent indiscernables.



Parmi les carbures cyclaniques, on admet généralement que le cyclobutane le cyclopentane et leurs dérivés, conduisent à des noyaux plans. Pour le cyclohexane, la symétrie a été discutée en particulier par Kohlrausch. Si la molécule était plane comme pour le benzène, l'axe sénnaire (D_{3h}) demanderait l'alternance

entre l'absorption et la diffusion. Or, plusieurs concordances s'observent, ce qui conduit à envisager d'autres formes moléculaires possibles. Deux configurations gauches « en chaise ou en cuvette » (fig. 53) correspondent respectivement aux

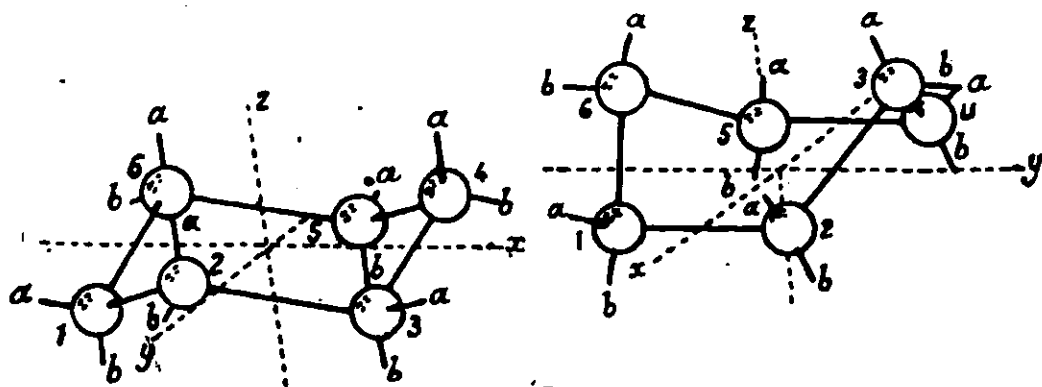


FIG. 53. — Configurations spatiales possibles pour la molécule de cyclohexane (d'après Kohlrusch et Stockmair).

symétries : 1° S_{6h} (comprenant l'axe S_6 d'ordre 6 et l'axe S_2 d'ordre 2, confondus dans la direction z et l'axe binaire C_2 dans la direction x) et 2° C_{2v} (avec un axe binaire C_2 dans la direction z et deux plans σ_v et σ_v' , respectivement perpendiculaires aux directions x et y). La deuxième conduit à l'existence de vibrations actives à la fois dans l'infrarouge et dans le Raman. S_{6h} demanderait comme D_{3h} l'alternance entre la diffusion et l'absorption, mais les conditions de dépolarisation des raies Raman se montrent en meilleur accord avec la symétrie S_{6h} qu'avec la symétrie D_{3h} . On conclut que le cyclohexane est alors représenté par un mélange d'au moins deux formes moléculaires, comme celles que nous avons représentées dans la figure 53, avec peut-être une forme intermédiaire.

Pour les carbures cyclaniques à plus grand nombre d'atomes de carbone, la discussion semble moins avancée que pour le cyclohexane, mais elle conduit à admettre que les molécules ne sont probablement pas planes.

Conclusion.

Nous avons essayé de montrer, dans une première partie, que l'obtention du spectre d'absorption infrarouge, si elle se heurte à certaines difficultés, ne doit cependant pas être considérée comme présentant des obstacles insurmontables, ainsi qu'on est parfois porté à l'indiquer. A ce point de vue, le recours à des spectromètres enregistreurs doit permettre l'introduction, dans les laboratoires de chimie, des spectres infrarouges au même titre que les techniques physiques ou physico-chimiques : analyse chimique qui doit toujours rester à la base de toute recherche, absorption de l'ultraviolet, diagrammes de rayons X, diffraction électronique, susceptibilité magnétique, pouvoir rotatoire magnétique, etc. Nous avons indiqué ensuite les avantages que présente le recours à l'infrarouge, ainsi que les précautions à prendre pour obtenir des spectres utilisables en vue de l'analyse chimique. Pour l'étude des hydrocarbures en particulier, les exemples fournis au cours des pages qui précèdent montrent que le dépouillement des spectres d'absorption infrarouges donnent des résultats très importants dans les différentes classes d'hydrocarbures qui ont été successivement passées en revue. En coordonnant ces renseignements avec ceux que fournit le spectre Raman, on aboutit, non seulement à des constatations de nature purement analytique, mais aussi à des données plus précises concernant, d'une part, les vibrations des molécules par lesquelles s'expliquent les bandes d'absorption et les raies de diffusion, et d'autre part, les structures moléculaires. Relativement à ces conclusions, il faut bien préciser qu'elles ne présentent rien d'absolu et que, dans l'état actuel de nos connaissances, nous nous trouvons conduits à adopter des représentations que nous devons considérer comme provisoires parce que leurs cadres se montrent trop rigides et conduisent à admettre une stabilité peu conforme avec les propriétés de continuelle évolution des molécules chimiques. Néanmoins, telles qu'elles sont, les conclusions, auxquelles conduit l'étude des spectres moléculaires, semblent appelées à rendre d'importants services en attendant qu'une analyse plus fine permette de pousser plus loin la représentation des phénomènes observés.

Nous remercions MM. Cotton et Cabannes, directeurs successifs du Laboratoire des Recherches physiques à la Sorbonne pour l'intérêt avec lequel ils ont suivi ces recherches sur l'infrarouge et les puissants moyens expérimentaux qu'ils ont mis

à notre disposition. C'est grâce au travail de nos collaborateurs de « l'équipe de l'infrarouge » que ces études ont pris leur complet développement; nous leur disons notre sincère gratitude. Nous ne saurions aussi oublier toutes les facilités qui nous ont été offertes par M^{me} Ramart-Lucas dans ses riches collections; par MM. Tuot et Maman en particulier pour la préparation des hydrocarbures et, enfin, par de nombreux chimistes, en premier lieu par M. et M^{me} Cl. Duval pour l'obtention des termes de comparaison nécessaires à nos interprétations. Nous les remercions très sincèrement les uns et les autres ainsi que le Service des Recherches de l'Aéronautique et en particulier M. Aubert, dont l'intervention s'est toujours montrée très précieuse.

- A. ANDANT, P. LAMBERT et J. LECOMTE. Application des spectres de diffusion (effet Raman) et de l'absorption dans l'infrarouge à la distinction des cinq hexanes isomères. *Comptes rendus*, 1934, 198, 1316-1317.
- Spectres de diffusion (effet Raman) et spectres d'absorption infrarouges d'alcools saturés aliphatiques et de carbures éthyléniques. *Comptes rendus*, 1935, 201, 391-393.
- P. BARCHWITZ. Spectres d'absorption dans le rouge et le très proche infrarouge 6.000-10.000 Å. *Ann. de phys.*, 1939, 11, 261-350. Thèse, Paris, 1938.
- Étude des fréquences de vibration de quelques groupements moléculaires. *Ann. de Phys.*, 1943, 18, 167-189.
- Distinction des carbures saturés, éthyléniques et de leurs isomères par leurs spectres d'absorption dans le très proche infrarouge de 6.000 à 10.000 Å. *Ann. Comb. liquides*, 1938, n° 3, 501-518.
- Étude des spectres d'absorption du benzène et de ses dérivés dans le proche infrarouge (6.000-9.500 Å.). *Comptes rendus*, 1936, 202, 980-933.
- Les bandes d'absorption (CH) des carbures saturés éthyléniques entre 6.000 et 9.500 Å. *Comptes rendus*, 1937, 205, 976-979.
- La complexité des bandes (CH =) des dérivés du benzène. *Comptes rendus*, 1938, 202, 512-514.
- L'absorption dans l'infrarouge très proche de quelques dérivés du naphthalène. *Comptes rendus*, 1939, 208, 1991-1993.
- Spectres d'absorption dans le rouge et le très proche infrarouge. Soc. française de Physique, *Bull.* 1937, 406, 82-83 S.
- Détermination par spectrographie infrarouge des formules de constitution des essences (application aux octanes). Congrès Chimie industrielle Nancy, 1938, Communication n° 67; *Chimie et Industrie*, 1938, 40, 1226, 150 E.
- P. BARCHWITZ, B. FREYMAN et G. CHIURDOGLU. Spectres d'absorption dans le proche infrarouge (6.000-11.500 Å) de quelques composés possédant des cycles à 5 ou 6 atomes de carbone. *Bull. Soc. Chim. Belgique*, 1938, 47, 448-460.
- P. BARCHWITZ et A. NAHERNIAC. Spectrographe enregistreur automatique pour le proche infrarouge. *Comptes rendus*, 1936, 202, 715-716.
- P. BARCHWITZ et M. PARODI. Spectres d'absorption des monosubstitués du benzène dans l'infrarouge lointain de 180 à 600 cm⁻¹ (17 à 55 μ). *Comptes rendus*, 1938, 207, 903-905.
- Spectres d'absorption dans l'infrarouge lointain (20-60 μ) des dérivés halogénés du méthane et des dérivés monosubstitués du benzène. *J. de Phys.*, 1939, 10, 142-150.
- M^{me} M. FREYMAN et R. FREYMAN. Identification des carburants par leur spectre d'absorption dans le proche infrarouge. Groupement français Développement Recherches Aéro., 1943, 11, 1-55.
- Sur l'identification des composés organiques homologues ou isomères par leur spectre d'absorption dans le proche infrarouge. *Comptes rendus*, 1941, 212, 174-176.
- R. FREYMAN. Recherches sur le proche infrarouge. Thèse, Paris, 1933. *Ann. de Phys.*, 1933, 20, 243-245.
- Études des spectres d'absorption dans le proche infrarouge au moyen de la cellule photorésistante. Soc. française de Physique. *Bull.*, 1932, 220, 41 S.
- Application des spectres d'absorption infrarouges à la chimie organique. Soc. française de Physique. *Bull.*, 1934, 255, 92 S.
- Spectres d'absorption de dérivés éthyléniques et benzéniques dans le proche infrarouge. *Comptes rendus*, 1932, 194, 1471-1474.
- R. FREYMAN et A. NAHERNIAC. Étude des spectres d'absorption de dérivés benzéniques vers 1,0 μ à l'aide d'un spectromètre enregistreur. *Comptes rendus*, 1933, 127, 829-831.
- Contribution à l'étude du spectre d'absorption infrarouge de quelques composés organiques cycliques et acycliques. *J. de Phys.*, 1934, 5, 75-84.
- P. LAMBERT et J. LECOMTE. Quelques applications des spectres d'absorption infrarouges à l'étude des huiles et de leurs constituants (carbures aliphatiques). *Ann. Comb. liquides*, 1931, n° 0, 1001-1084.
- Spectres d'absorption infrarouges de quelques carbures anthracéniques. Application à l'analyse des constituants des huiles. *Ann. Comb. liquides*, 1934, n° 2, 979-998.
- Spectres d'absorption infrarouges de quelques carbures anthracéniques II. Application à l'analyse des constituants des huiles. *Ann. Comb. liquides*, 1935, n° 6, 1077-1092.
- Spectres d'absorption infrarouges de quelques carbures naphthaléniques. Application à l'analyse des constituants des huiles. *Ann. Comb. liquides*, 1938, n° 1, 111-126.
- Contribution à l'étude des spectres d'absorption infrarouges de carbures aliphatiques ou à noyaux. *Ann. de Phys.*, 1932, 12, 329-390.
- Contribution à l'étude des spectres d'absorption infrarouges de carbures aliphatiques ou à noyaux. II. *Ann. de Phys.*, 1938, 10, 503-582.

- Spectrographie dans l'infrarouge. Application aux spectres des carbures. Soc. française de Physique. *Bulletin* 1932, **325**, 107-108 S.
- Spectres d'absorption infrarouges de carbures benzéniques. *Comptes rendus*, 1932, **194**, 77-79.
- Spectres d'absorption infrarouges de carbures à noyaux. *Comptes rendus*, 1932, **194**, 960-962.
- Spectres d'absorption infrarouges de composés organiques possédant deux chromophores. *Comptes rendus*, 1933, **197**, 234-235.
- Spectres d'absorption infrarouges de carbures aliphatiques isomères. *Comptes rendus*, 1938, **206**, 1174-1176.
- Application des spectres d'absorption infrarouges à la détermination de la position de la liaison éthylénique dans une chaîne carbonée aliphatique. *Comptes rendus*, 1938, **206**, 1007-1009.
- Spectres d'absorption infrarouges de carbures à poids moléculaire élevé et de quelques composés hétérocycliques. *Comptes rendus*, 1939, **208**, 1148-1150.
- J. LECOMTE. L'infrarouge et ses applications. *Bull. Soc. fr. des Electriciens*, 1942, **2**, 1-18.
- Spectres d'absorption infrarouges de dérivés cycliques. *Comptes rendus*, 1926, **188**, 27-29.
- Essai de coordination des bandes d'absorption infrarouges de quelques carbures à noyau.
- Spectres d'absorption infrarouges de dérivés mono et disubstitués du benzène. Symétrie du benzène. *Comptes rendus*, 1937, **204**, 1186-1189.
- Spectres d'absorption infrarouges de composés hétérocycliques et de carbures à noyaux. *Comptes rendus*, 1938, **207**, 395-398.
- Spectres d'absorption infrarouges de quelques dérivés monosubstitués du naphthalène. *Comptes rendus*, 1939, **208**, 1636-1638.
- Emploi du spectre infrarouge pour l'analyse chimique. *Mémoires Soc. Ingénieurs Civils de France*, 1938, **91**, 135-163; *Bull. Soc. Ingénieurs Civils de France*, 1938, **8**, 185-188.
- Les spectres d'absorption infrarouges et les modes de vibration de dérivés benzéniques. I. Dérivés monosubstitués; II. Dérivés disubstitués. *J. de Phys.*, 1937, **8**, 489-497; 1938, **9**, 13-26.
- Comparaison des spectres d'absorption infrarouges de composés hétérocycliques et de carbures à noyaux. *J. de phys.*, 1938, **9**, 512-516.
- Spectres d'absorption infrarouges de dérivés monosubstitués du naphthalène. Symétrie du naphthalène. *J. de phys.*, 1930, **10**, 423-427.
- La spectrométrie infrarouge et ses applications. *Publ. Revue optique*, 1934, 5^e réunion, 1-24.
- The infrared spectra of liquids. *Trans. Farad. Soc.*, 1929, **25**, 864-876.
- Contribution à l'étude de l'absorption des radiations infrarouges par les composés organiques. Thèse, Paris, 1924. *La lino-générale*, Paris, 1924, **293**, 125, fig.
- Le spectre infrarouge. Paris, *Les Presses universitaires*, 1928, 468 p., 189 fig.
- Structure des molécules et spectres d'absorption (spectres dans l'infrarouge). GRIGNARD et BAUD, *Traité de chimie organique*, Paris, Masson et C^{ie}, 1936, **2**, p. 143-293, 202 fig.
- La spectrométrie infrarouge et ses applications. Centre de perfectionnement technique. Publication n° 120, 1936, 12 p., 15 fig.
- Les utilisations de l'infrarouge. Centre de perfectionnement technique. Publication n° 727, 1942, 24 p., 25 fig.
- Progrès récents dans l'étude des spectres; le spectre infrarouge. Centre de perfectionnement technique. Publication n° 1117, 1943, 57 p., 55 fig.
- Emploi du spectre infrarouge pour l'analyse des essences. Congrès de Chimie industrielle. Nancy. Communication n° 72, 1938, 10 p., 10 fig. *Chimie et industrie*, 1938, **40**, 1226, 150 E.
- Analyse des essences et des huiles par les spectres d'absorption infrarouges. 11^e Congrès mondial du pétrole. Paris, 1937, 12 p., 29 fig.
- Application of infrared absorption spectra to the study of Petroleum oils and spirits. *Science of petroleum*. Oxford, University Presse, 1938, p. 1196-1202.
- Application du spectre infrarouge à l'analyse des composés organiques. *Technologisch Gezelschap. Delft. Jaarverslag*, n° 47, p. 26-34.
- J. LECOMTE et G. CHIURDOOLU. Spectres d'absorption infrarouges de quelques composés possédant des cycles à 5 ou 6 atomes de carbone. *Bull. Soc. chimique, Belgique*, 1938, **47**, 429-447.
- J. LECOMTE et R. DELABY. Spectres d'absorption infrarouges et composés éthyléniques. IV. Modes de vibration des molécules. *Bull. Soc. Chim. France*, 1937, **4**, 1016-1024.
- J. LECOMTE et P. LAMBERT. Quelques applications des spectres d'absorption infrarouges à l'étude des constituants des essences (carbures à noyaux). Publications scientifiques et techniques. Ministère de l'Air. Paris, Gauthier-Villars, n° 34, 134 p., 89 fig.
- Quelques applications des spectres d'absorption infrarouges à l'étude des constituants des essences (carbures aliphatiques et carbures à noyaux). Publications scientifiques et techniques. Ministère de l'Air, Paris, Gauthier-Villars, 1939, n° 142, 193 p., 157 fig.
- J. LECOMTE et S. LORILLARD. Spectres d'absorption infrarouges de carbures à poids moléculaire élevé. *Comptes rendus*, 1940, **211**, 501-503.
- J. LECOMTE et O. MILLER. Spectres d'absorption infrarouges des ortho-diméthyl-cyclohexanes stéréoisomères. *Comptes rendus*, 1934, **198**, 812-813.
- J. LECOMTE, L. PIAUX et O. MILLER. Spectres Raman et infrarouge des ortho-diméthyl-cyclohexanes isomères. *Bull. Soc. Chimique, Belgique*, 1934, **46**, 239-242.
- Spectres Raman et infrarouge des méta et para diméthyl-cyclohexanes isomères *cis* et *trans* et du diméthyl-1.1 cyclohexane. *Bull. Soc. chimique, Belgique*, 1936, **45**, 123-129.
- M^{lle} B. MANIÈRE. Analyse quantitative des hydrocarbures benzéniques par les spectres infrarouges. *Comptes rendus*, 1941, **212**, 345-347.

- A. MAMAN. Contribution à l'étude des hexanes et de quelques carbures d'hydrogène. Thèse Université, Paris, 1935.
- M. TUOT, J. LECOMTE et S. LOAILLARD. Application des spectres d'absorption infrarouges à la détermination de la position de la double liaison dans des carbures éthyliques, obtenus par déshydratation d'alcools secondaires et tertiaires. *Comptes rendus*, 1940, 211, 586-588.
- M. TUOT et J. LECOMTE. Sur la détermination de la structure de carbures éthyliques au moyen de leur spectres d'absorption infrarouges. *Bull. Soc. chimique France*. Séances n° 8, 1943.
- Application des spectres d'absorption infrarouges à la détermination de la structure de carbures éthyliques (série aliphatique). *Bull. Soc. chimique France*, 1943, 10, 542-561.

(Laboratoire des Recherches physiques
à la Sorbonne.)

EXTRAITS DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 5 JUILLET 1945.

Présidence de M. Henry GAULT, vice-président.

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Est nommé Membre de la Société :

M. PIESOUL.

Sont présentés et nommés Membres de la Société :

M. Charles GLACET, assistant à la Faculté des Sciences de Lille, 10, rue Nicolas-Leblanc, Armentières (Nord), présenté par MM. WIEMANN et FRANÇOIS.

M. Joseph HEUBEL, assistant à la Faculté des Sciences de Paris, 12, rue Cuvier, Paris (5^e), présenté par MM. HACKSPILL et CHRÉTIEN.

M. François-Philippe WINTERITZ, docteur en médecine, docteur ès sciences, 2, boulevard Général-Viallet, Montpellier (Hérault), présenté par MM. GAY et MOUSSERON.

M^{lle} Suzanne TRIALAT, ingénieur I. C. P., licencié ès sciences, 61, boulevard Murat, Paris (16^e); M. Jean-Paul WOLFF, ingénieur E. P. C. I., 41, rue de La Tour-d'Auvergne, Paris (10^e), présentés par MM. CHARLOT et CHAMPETIER.M. Lev Gueorguevitch AKOJANOFF, ingénieur-chimiste, 34, rue du Hameau, Paris (14^e), présenté par MM. MENTZER et MEUNIER.

Le pli cacheté n° 919 a été déposé par M. HEUBEL le 6 juillet 1945.

La Société chimique de France a reçu la thèse de doctorat ès Sciences physiques de M. Rodolphe VIALARD, *Sur quelques équilibres de l'hydrogène et du deutérium avec le cérium et le gadolinium*, Paris, 1945.*Acide β,β -diphénylpyruvique, phénylindanedione, diphénylisoindénone,*

par MM. Charles DUFRAISSE et Serge ECARY.

a) En raison de contradictions et d'obscurités dans les travaux antérieurs, les auteurs ont dû reprendre en entier l'étude de la préparation de l'ester diphénylpyruvique.

Contrairement à l'opinion de KOHLER (KOHLER, RICHTMYER et HESTER, *Am. Chem. Soc.*, 1931, 53, 205) et à celle de TROELL (*Ber.*, 1928, 61, 2497), POINTET (*C. R.*, 1909, 148, 418) ne s'était pas trompé en donnant 47° comme point de fusion de l'ester diphénylglycidique; il n'avait donc pas fait la confusion avec la benzophénone qui lui avait été reprochée.

Contrairement encore à l'opinion de KOHLER l'ester diphénylglycidique est stable à la chaleur et distille à 170° sous 3 mm parfaitement inaltéré. La transformation en ester diphénylpyruvique, constatée par KOHLER, est due à la présence d'impuretés catalytiques : l'une de celles-ci est l'acide chloracétique qui, à la dose de 4 % produit l'isomérisation complète en 30 minutes à 200°. Il a été observé des isomérisations spontanées, partielles ou totales, au cours de la réaction de formation de l'ester glycidique (condensation de l'ester chloracétique sur la benzophénone) : la cause en est inconnue.

Contrairement enfin à l'opinion de POINTET et des auteurs à sa suite, la réaction de DAZENS pour la synthèse des aldéhydes se passe normalement avec l'ester diphénylglycidique et donne l'aldéhyde diphénylacétique correspondant, avec d'excellents rendements, à la condition d'éviter l'isomérisation de l'acide diphénylglycidique, instable (fusion vers 80°, avec décomposition), ou son hydrolyse en acide diphénylglycérique, transformations que les auteurs occupés du sujet ne paraissent pas avoir réussi jusqu'ici à empêcher; l'exception annoncée par POINTET n'existe donc pas.

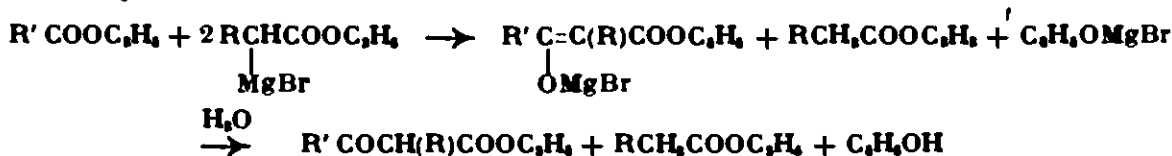
b) L'acide diphénylpyruvique se cyclise sous l'influence de l'acide sulfurique en donnant directement la diphénylindanedione, corps qui n'était obtenu antérieurement qu'à partir de la phénylindanone.

c) Le produit de phénylation de la phénylindanedione, l' α,γ -diphényl- α -hydroxy- β indanone de KOZLSCH (*Am. Chem. Soc.*, 1926, **58**, 1321), se déshydrate à l'état de sel potassique sous l'influence des acides concentrés, en donnant l' α,γ -diphénylisoindénone, corps jaune, volatil, fondant à 133°-134° (bloc), donnant des solutions fortement fluorescentes et très sensibles à la lumière; le terme final de la photooxydation est l'o-dibenzoylbenzène.

La condensation des éthers α -bromés avec le magnésium. II. Préparations de quelques esters β -cétoniques de types divers.

par M^{lle} Marthe MONTAGNE

La condensation d'un ester α -bromé $\text{RCHBrCOOC}_2\text{H}_5$ avec le magnésium et un ester $\text{R}'\text{COOC}_2\text{H}_5$, dans certaines conditions, a lieu pratiquement suivant le schéma probable :



analogue à celui qui a été indiqué antérieurement (M. MONTAONE et M. ROCH, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1943, 10, 193).

Cette réaction a été utilisée pour la préparation de quelques esters β -cétoniques.

On a préparé par ce procédé : le butyrylacétate d'éthyle (Rt 11 %), l'isobutyrylacétate d'éthyle (Rt 23 %), l' α -méthylacétylacétate d'éthyle (Rt 65 %), l' α -éthylacétylacétate d'éthyle (Rt 70 %), l' α -éthylbenzoylacétate d'éthyle (Rt 21 %). Dans les deux premiers cas où on utilise le bromacétate d'éthyle il ne se forme pas d'acétylacétate d'éthyle.

L'étude sur les ptérines de synthèse III. Sur la soi-disant fluorescence des 4,5-diamino-6 hydroxy-pyrimidines,

par MM. Michel POLONOWSKI, Roger VIEILLEFOSSE, Sylvanie GUINAND
et Henri JÉRÔME

La fluorescence que présentent les solutions de dérivés diamminés de la 6-hydroxypyrimidine (dihydroxy-2.6 diamino-4.5 pyrimidine, méthyl-3-dihydroxy 2.6-diamino 4.5-pyrimidine, etc.) n'est due qu'à l'instabilité de ces composés. Préparés à l'état pur, ces différents corps ne donnent lieu à aucune fluorescence en solution immédiate, mais leur vieillissement s'accompagne de l'apparition et de l'accentuation d'une fluorescence analogue à celle des ptéines, en même temps qu'on constate une désamination partielle de ces diamines.

La structure et rôle des moussants.

par MM. F. LACHAMPT et D. DERVICHIAN

La paroi de chaque bulle au moment de sa formation se recouvre sur chacune de ses faces d'une couche monomoléculaire dont l'état particulier conditionne la stabilité de la mousse. Pour consolider la paroi et résister aux remaniements, il faut que la couche ait une cohésion suffisante sans être trop rigide : une couche solide serait friable, une couche gazeuse sans cohésion.

Les différents états des couches superficielles étant bien connus, on conçoit que, pour chaque espèce de substance et en particulier pour chaque longueur de chaîne de l'acide gras d'un savon, il existe un domaine de température dans lequel les couches d'adsorption se trouvent dans l'état intermédiaire entre l'état liquide et l'état solide qui convient le mieux à la formation des parois des bulles. Il existe donc un domaine de température optimum pour chacun des termes d'une même série de corps moussants. Inversement, pour une température donnée, on peut être guidé sur le choix des moussants à utiliser.

Dans les autres séries que les savons, on retrouve comme moussants à peu près les mêmes produits que ceux qui sont utilisés comme émulsionnants; sauf qu'ici la partie lipophile de la molécule doit être un peu moins importante que dans le cas des émulsionnants. Par exemple, les propriétés moussantes apparaissent avec l'isopropyl-naphtalène-sulfonate de sodium, alors que des chaînes latérales plus longues que le radical isopropyle, sont nécessaires pour un émulsionnant. A l'inverse

de l'action mouillante, des groupes hydrophiles supplémentaires fixés en des points différents de la partie lipophile de la molécule diminuent considérablement l'action moussante. En effet, ainsi que nous le verrons à propos des mouillants, l'existence de groupes hydrophiles multiples s'oppose à la cohésion latérale et favorise la formation de couches gazeuses incompatibles avec la stabilité de la paroi des bulles.

Il faut que le produit moussant soit en concentration suffisante pour pouvoir donner, dans le temps très court de formation des bulles, une couche d'adsorption dense. Dans le cas des savons, la concentration minimum, définie pour chaque terme de la série, correspond à la concentration d'apparition des micelles colloïdales.

On explique le comportement des mélanges de corps moussants par la formation de couches mixtes dont l'état physique est différent de celui des couches que peuvent donner chacun des constituants pris isolément. Cas de la résine. On interprète aussi le mécanisme d'action des substances empêchant la formation des mousses.

La structure et rôle des mouillants.

par M. D. DERVICHIAN en son nom et celui de M^r F. LACHAMPT

On sait que les molécules des corps mouillants, comme celles des émulsionnants, doivent renfermer une partie hydrophile et une partie hydrocarbonnée lipophile, puisque le rôle de ces agents consiste à assurer, par leur double affinité, la transition entre l'eau et la surface que l'on veut rendre mouillable. Dans la présente communication, nous nous proposons de dégager les conditions de la mouillabilité et de prévoir ainsi les caractères propres de la structure moléculaire d'un bon agent mouillant le distinguant de ceux d'un émulsionnant ou d'un moussant.

La molécule du mouillant comme celle de l'émulsionnant se fixe par sa partie lipophile sur la surface en général grasse de l'objet à mouiller de façon à présenter vers l'eau les groupements polaires solubles. Mais l'affinité pour l'eau n'est pas suffisante; pour que l'objet puisse se mouiller, c'est-à-dire pour que l'eau puisse s'étendre spontanément sur sa surface, il faut que cette surface soit fluide. Il faut donc que la couche de l'agent mouillant fixé n'ait pas une structure organisée et plus ou moins rigide; c'est là la condition fondamentale sur laquelle nous attirons l'attention.

L'état idéal que devrait prendre le mouillant sur la surface est celui d'une couche gazeuse, c'est-à-dire dans laquelle la cohésion latérale entre les molécules fixées est réduite au minimum. Or, de telles couches s'obtiennent soit avec des molécules à chaîne paraffinique courte (ce qui diminue la cohésion), soit avec des molécules renfermant plusieurs groupements polaires tels que des oxyacides par exemple (la présence de groupes hydrophiles multiples s'oppose à l'organisation superficielle). Une étude comparée des molécules des émulsionnants et des mouillants actuellement connus justifie ce point de vue.

Nous montrons également que la fixation de la couche se fait au moment même où l'objet traverse la surface de l'eau et non pas, comme on semble le croire, après immersion et à la suite d'une adsorption au sein de la solution. Il s'agit d'un prélèvement ou d'un transfert sur le corps solide de la couche, préalablement adsorbée à la surface libre de la solution, suivant le même processus que celui qui permet de prélever des couches plurimoléculaires par la technique de Langmuir-Blodgett. En même temps que cette couche se fixe, le corps se mouille et plonge.

Les mesures de l'abaissement de la tension superficielle ne peuvent évidemment fournir aucun critère de différenciation entre les agents mouillants, moussants ou émulsionnants.

La chromatographie et mésomérie, dans le groupe des caroténoides. I. Mécanisme de la réaction de la vitamine A et du β -carotène au trichlorure d'antimoine. II. Relation entre la couleur d'halochromie et la constitution dans cette série chimique.

par M. P. MEUNIER

I. La réaction colorée au Cl_3Sb (dite de Carr-Price pour la vitamine A) est attribuée à un phénomène de *mésomérie* provoquée par l'adsorption ionisante de ce corps sur le réactif. On donne les formules limites de l'axérophthol (vitamine A) en tant que matière colorante bleue, c'est-à-dire en état d'halochromie. On rappelle comment la formation de l'axérophthène et de l'éther bi-axérophthylque témoigne de la validité de ces formules. Les bandes d'absorption à 590 et 620 μ sont respectivement associés à l'oscillation de 4 et 5 doublets des secondes liaisons.

II. Des considérations analogues sont étendues à la réaction avec Cl_3Sb d'autres caroténoides et même de la vitamine D. Une relation simple, linéaire, apparaît entre la longueur d'onde du maximum d'absorption et le nombre de doubles

liaisons « oscillantes ». On envisage en outre, le concours de certains doublets de première espèce à la mésomérie de l'ensemble, notamment dans le cas de la vitamine A₁ en état d'halochromie.

L'étude de la composition de l'essence de goudron de pin.

par M. René LOMBARD

L'essence de goudron de pin, ou kienöl, est lavée au bisulfite, à la soude, distillée sur sodium et enfin rectifiée. Le produit est en majeure partie constitué par des terpènes dont les principaux représentants sont les α - et β -pyronènes et le limonène accompagné d'une petite proportion de α - et γ -terpinènes, et d'un peu d'alloocimène.

L'identification est faite par distillation fractionnée, et spectrographie Raman des fractions

SÉANCE DU VENDREDI 19 OCTOBRE 1945.

SYMPOSIUM DE CHIMIE ANALYTIQUE.

à l'occasion de la publication du 2^e rapport de la Commission internationale des réactions et réactifs analytiques nouveaux.

La Société avait organisé pour la rentrée ce symposium de chimie analytique, auquel participèrent trois éminents savants étrangers :

Le Professeur Docteur C.-J. VAN NIEUWENBURG, de la Technische Hoogeschool de Delft, Président de la Commission;

Le Professeur Docteur P.-E. WENGER de l'Université de Genève;

Le Professeur Docteur J. GILLIS de l'Université de Gand.

Notre Vice-Président Henry GAULT présenta les conférenciers dans les termes suivants :

Mesdames, Messieurs,

J'ai l'honneur de vous présenter trois de nos éminents Collègues dont les noms sont bien connus de nos cercles scientifiques et universitaires : les Professeurs VAN NIEUWENBURG, P.-E. WENGER et J. GILLIS.

M. VAN NIEUWENBURG, physicochimiste et analyste de grande classe, s'est, en outre, spécialisé, d'une part dans les études relatives à la stabilité de la silice sous ses diverses formes cristallines, d'autre part, dans le domaine des silicates et des aluminates ainsi que des produits céramiques.

M. WENGER, minéralogiste en même temps que chimiste, s'est livré à d'importants travaux sur les gîtes métallifères et s'est occupé, entre temps, de la synthèse de l'ammoniac. Ses recherches, d'ordre analytique, sur la séparation et le dosage des ions du groupe de l'hydrogène sulfuré et du groupe de fer ont apporté une importante et précieuse contribution à la chimie analytique minérale.

M. GILLIS s'est livré, entre autres, à de remarquables études analytiques dans le domaine de la chimie organique, en particulier dans le groupe des glucides et ses travaux sur le glucose, le lactose, pour ne citer que ceux-là, sont connus et hautement appréciés de tous les chimistes organiciens et de biochimistes.

Vous avez, mes chers Collègues, accepté, tous trois, de venir, ce soir, exposer devant la Société chimique de France, les résultats de vos importants travaux, travaux expérimentaux et travaux de documentation et je vous remercie, en son nom, d'avoir accepté de braver les fatigues de pénibles voyages et les risques d'un séjour difficile dans un Paris dénué de confort et de lumière.

Je n'ai pas seulement à vous remercier, il faut aussi que je m'excuse auprès de vous. Rien ne me désignait, en effet, pour vous recevoir au nom de notre Société dont je n'exerce la Présidence que par le plus douloureux des hasards — rien ne me désignait que le fait d'être le plus ancien des Vice-présidents puisque, aussi bien, je n'appartiens pas à votre discipline et que des voix plus autorisées que la mienne, celle de notre ancien Président, M. JOLIBOIS, celle de notre Président de demain, M. HACKSPILL, celle enfin de notre Secrétaire général, M. DELABY eussent, mieux que je ne pourrais le faire, mis en lumière l'importance de votre œuvre

scientifique. J'avais, certes, pensé à me démettre, pour ce soir, de mes fonctions éphémères, mais je n'ai pas su résister au plaisir que j'ai, d'accueillir en vous les représentants justement estimés des Universités des Pays-Bas, de Belgique et de Suisse, les représentants aussi de ces pays qui ont, ou bien connu, comme la France, les pires tristesses morales, ou bien ont su lui prodiguer les marques éclatantes de leur sympathie.

Vous avez, mes chers Collègues et amis belge et hollandais, été plongés, comme nous, dans la plus affreuse misère et vous avez eu cependant le magnifique courage de poursuivre, avec une ténacité admirable, l'œuvre à laquelle vous vous êtes dévoués.

Malgré les dégradantes contraintes, malgré l'abaissement continu des conditions de vie indispensables au travail assidu et fécond — car vous avez eu, n'est-ce pas, à Delf et à Amsterdam, l'heure des oignons de tulipe, comme nous avons connu, à Paris, l'heure des rutabagas — vous avez su résister à tous les sévices, à toutes les épreuves et la stilli-alimentation ne vous a pas empêchés de mener vos travaux à bonne fin.

Je rends hommage aujourd'hui à votre sérénité dans le malheur, à la persistance de votre activité scientifique dont vous me permettrez maintenant d'apporter la preuve, en quelques mots, à cette Assemblée prête à vous applaudir.

En 1938, la *Commission internationale des Réactifs et Réactions analytiques nouveaux*, c'est-à-dire des stilli-réactions, présidée aussi aimablement que savamment par le Professeur VAN NIEUWENBURG, avait fait paraître un premier rapport, constituant un répertoire exact et parfaitement documenté de toutes les stilli-réactions publiées dans le cours des trente dernières années.

La *Commission* avait décidé, à l'époque, d'établir un *deuxième Rapport* comportant une sélection des stilli-réactions, à raison de trois ou quatre par anion ou cation. Pour procéder à la discrimination, puis au contrôle expérimental des multiples stilli-réactions proposées pour chaque élément, il avait décidé de faire appel à un grand nombre d'analystes de tous les pays. Mais la guerre vint interrompre les relations internationales indispensables et l'œuvre entreprise eût été singulièrement compromise si trois savants n'avaient pas résolu de se charger, seuls, de cette très lourde tâche. Ces trois savants étaient le Président VAN NIEUWENBURG et nos Collègues les Professeurs WENGER ET GILLIS. Malgré toutes les difficultés auxquelles ils se heurtèrent, ils réussirent, au prix d'un immense labeur, à faire imprimer en Suisse les résultats de leurs opiniâtres travaux et leur rapport fut imprimé *en français*, alors que le rapport initial avait été rédigé dans les trois langues, anglaise, française et allemande.

C'est ce rapport que les professeurs VAN NIEUWENBURG et WENGER ont bien voulu vous présenter ce soir, en accompagnant leurs exposés de précieux commentaires et aussi de considérations d'ordre général sur les fondements de la micro-analyse, pendant que le Professeur GILLIS traitera de l'influence des ions étrangers sur la sensibilité.

Nous donnons ci-après un court résumé de ces trois exposés qui intéressèrent vivement de nombreux auditeurs.

Problèmes actuels de l'analyse qualitative,
par le Professeur Docteur C. J. VAN NIEUWENBURG.

Commentant une citation de Sophie GERMAIN, également énoncée plus tard par Victor Cousin qui écrivait « Le Vrai, le Beau et le Bien ne sont que les révélations d'un même Être », le Président de la Commission internationale des Réactions et Réactifs analytiques nouveaux, esquissa brillamment de ce point de vue le passé, le présent et l'avenir prochain de l'analyse qualitative.

La conférence ne fut qu'une suite ininterrompue d'aperçus originaux, mûrement médités, sur les multiples questions qui se posent à l'analyste. L'auditoire traduisit ses compliments à notre hôte étranger par de longs applaudissements.

Présentation du deuxième rapport et commentaires,
par le Professeur Docteur P. E. WENGER.

Dans un bref préambule, le conférencier fait l'historique de la Commission des Réactifs et rappelle qu'au printemps 1940 le comité de travail, constitué par MM. VAN NIEUWENBURG, GILLIS et WENGER, entra en fonctions. En 1942, les travaux étaient suffisamment avancés pour que les deux collègues du professeur Wenger, chargent ce dernier de la mise au point et de la rédaction du 2^e rapport qui fait l'objet de cette conférence. M. WENGER développe ensuite les idées générales

qui ont guidé les auteurs au cours de leurs travaux. Il illustre ensuite son exposé par quelques exemples de réactions prises soit dans le domaine classique, soit dans les nouveautés de la chimie analytique moderne. L'ouvrage a été conçu et rédigé uniquement en vue de l'analyse pratique; ce but a été le critère fondamental du choix des réactifs. Cinq de ceux-ci ont été retenus pour chaque élément, avec la description complète de leurs caractéristiques et de leur emploi. En terminant, notre savant collègue conclut que ce petit livre doit être considéré comme un pas en avant afin que des études surgissent tant du côté spécificité et sensibilité que du côté systèmes analytiques nouveaux et perturbations. L'œuvre présentée est imparfaite déclare trop modestement le Professeur WENGER mais fort utile, néanmoins, grâce, à la qualité dûment éprouvée des réactifs, à la précision des méthodes et enfin aux suggestions qu'elle peut susciter pour l'élaboration de nouveaux procédés analytiques illustrés précisément par les réactifs de ce 2^e rapport.

Influence des ions étrangers sur la sensibilité des réactions,
par le Professeur Docteur J. GILLIS.

M. GILLIS expose le mode de représentation graphique qu'il préconise actuellement pour marquer la relation entre la limite de dilution d'une substance A à identifier, dissoute dans un dissolvant B, en présence d'une substance étrangère C.

En portant en ordonnée le logarithme de la dilution de la substance A et en abscisse celui de la dilution de la substance C on obtient une courbe de dilution qui décrit complètement la variation de sensibilité de la réaction en présence de la substance étrangère envisagée. Le nom de *diagramme de sensibilité* est proposé pour désigner de tels graphiques. Ceux-ci permettent e. a. la lecture directe et aisée les logarithmes des rapports entre la quantité de substance à rechercher A et celle de la substance étrangère C. Ces rapports peuvent être désignés du nom de *rapport-limite* et l'un d'eux, le *rapport-limite pour une sensibilité constante*, a une signification bien marquée pour chaque réaction analytique.

Les diagrammes de sensibilité furent exposés pour les réactions suivantes : Ca^{++} à la lorétine en présence de Mg^{++} ; Mo^{++} à la phénylhydrazine en présence du W^{++} ; Ba^{++} au chromate en présence des ions alcalino-terreux et alcalins; Ge^{++} à la quinalizarine en présence de As^{++} et de Se^{++} ; Se^{++} et Se^{+} à l'anhydride arsénieux en présence de As^{++} .

Chacun des diagrammes de sensibilité se rapporte à des conditions standardisées de technique et d'observation qu'il y a lieu de respecter lors de leur utilisation.

Les diagrammes de sensibilité permettent de déduire la limite de dilution de la substance à rechercher, pour chaque concentration correspondante de la substance étrangère. Connaissant le volume de solution soumis à l'essai on en déduit, dans chaque cas, la limite de perceptibilité de la substance à rechercher. Cette limite de perceptibilité peut permettre le dosage approximatif d'une substance A (impureté par ex.) dans un produit C (par ex. relativement pur).

Les diagrammes de sensibilité sont tout indiqués pour permettre le choix entre diverses réactions dans des cas bien déterminés.

Ils permettent également l'étude de l'influence du pH; celle d'un mélange de substances étrangères D, E, F, etc., au lieu et place de la substance unique C; celle d'un dissolvant B autre que l'eau, par ex. l'acide sulfurique, l'ammoniaque, l'alcool, etc.

On peut prévoir l'utilisation d'atlas de diagrammes de sensibilité pour l'analyse minérale dans les cas nombreux de réactions fortement affectées par la présence d'ions étrangers.

Inutile d'ajouter que ce mode d'expression a suscité le plus vif intérêt.

Les exposés des professeurs VAN NIEUWENBURG, WENGER et GILLIS également très applaudis seront publiés intégralement dans le *Bulletin*.

M. GAULT remercia très chaleureusement nos trois collègues étrangers, analystes réputés et, en témoignage de l'admiration de leurs confrères français il pria chacun d'eux d'accepter la médaille de la société, à l'effigie de LAVOISIER.

En leur nom, M. WENGER exprima en termes délicats leur gratitude pour l'accueil que notre pays avait réservé à leurs travaux. Avec beaucoup d'émotion, il remercia notre PRÉSIDENT pour le souvenir marquant leur venue parmi nous et qu'ils veulent considérer comme un précieux encouragement à poursuivre l'œuvre entreprise.

SÉANCE DU VENDREDI 26 OCTOBRE 1945.

Présidence de M. Henry GAULT, Vice-Président.

Assemblée générale.

Par 330 voix sur 336 bulletins de vote, M. HACKSPILL est élu Président de la Société.

Le Conseil soumet au vote de l'Assemblée les modifications suivantes aux statuts et règlement intérieur :

Dans l'article 3 des statuts, le paragraphe commençant par « *Le Conseil comprend :* 1° *Un Président, nommé pour trois ans...* » serait remplacé par le suivant : « *Le Conseil comprend :* 1° *Un Président, nommé pour un an...* »

Pareillement dans l'article 12 du Règlement intérieur « *Il est nommé pour trois ans* » deviendrait « *Il est nommé pour un an* ».

Ces modifications sont votées à l'unanimité. Selon l'article 16 des statuts, elles seront soumises à l'approbation du Gouvernement.

Assemblée ordinaire.

Sont présentés pour être nommés membres :

M. René AUDUBERT, professeur au Conservatoire des Arts et Métiers, 1, rue Monticelli, Paris (14°); M. Frédéric SCHNURMACHRR, licencié ès lettres, diplômé d'études universitaires, 38, boulevard Saint-Saëns, Alger, présentés par MM. DELABY et CHAMETIER.

M. Jacques GODIN, Ingénieur-chimiste I. C. P., 47, boulevard Richard-Lenoir, Paris (2°); M. Robert SEVERYNS, ingénieur-chimiste I. C. R., villa « Michèle », avenue Marie, Soisy-sur-Montmorency (S.-et-O.); présentés par MM. DELANGE et ESTÈVE.

M. Pierre KOHL, pharmacien, rue Saint-Wulfran, Abbeville (Nord), présenté par MM. CHEYMOL et PICHON.

M^{lle} Gabrielle LIRMANN, pharmacien, 51, avenue Victor-Emmanuel-III, Paris (8°), présentée par MM. PALPRAY et SABETAY.

M. Michel DEMARCO, ingénieur, ancien élève de l'École polytechnique, 16, rue Peyronnet, Marseille (B. d. R.), présenté par MM. DENIVELLE et DERVICHIAN.

M. Helmy FARID BASILIOS, licencié ès sciences, 7, rue Alexandre-Cabanel, Paris (15°), présenté par MM. H. WAHL et BARBOT.

M. Roger BOUDET, assistant à la Faculté des Sciences de Clermont, 22, boulevard Clermont-Ferrand (P. d. D.) présenté par MM. RAMBAUD et FRIC.

M. René GOUPIL, ingénieur chimiste, 5, rue de Normandie, Saint-Étienne de Rouvray (S.-Inf.), présenté par MM. FROSSARD et DE KAPHEER.

M. Jacques LESSIAU, licencié ès sciences, boursier du C. N. R. S., 76, rue Vieille-du-Temple, Paris (4°), présenté par MM. TRÉPOUEL et MACHEBOEUR.

M. René GRANGAUD, Docteur en médecine, pharmacien, licencié ès sciences physiques, Chef de travaux à la Faculté de médecine d'Alger, présenté par MM. GIBERTON et GUILLEMONAT.

M. Maurice MÉTAYER, ingénieur I. C. P. Licencié ès sciences, 147, rue du Chevaleret, Paris (13°), présenté par MM. PALPRAY et MENTZER.

Le pli cacheté n° 920 a été déposé le 24 septembre, par MM. H. WAHL et H. BASILIOS.

La société a reçu l'ouvrage suivant : *Colloïdes, Tables annuelles de constantes et données numériques*, par M. D. DERVICHIAN, chef de Laboratoire à l'Institut Pasteur, Hermann et C^{ie}, Éditeurs, Paris 1945.

Le PRÉSIDENT donne lecture d'une adresse de l'*Union des chimistes hellènes* à l'occasion de la fête nationale et de la libération de notre pays. Le SECRÉTAIRE GÉNÉRAL a transmis nos remerciements et nos vœux chaleureux à l'*Union des chimistes hellènes*.

Le Président fait part du décès du professeur TCHITCHIBABINE et donne la parole à M. DELÉPINE qui prononce les paroles suivantes :

Pendant les vacances, la *Société Chimique de France* a perdu l'un de ses membres les plus éminents, le professeur Alexis ERGENIEVITCH TCHITCHIBABINE, décédé le 15 août 1945.

TCHITCHIBABINE était né le 17 mars 1871 à Kouzemine, ville du gouvernement de Poitava, en Russie. Licencié ès-sciences de l'Université de Moscou en 1892, il devint rapidement « Magister Chimie », de cette Université, puis « Doctor Chimie », de l'Université de Saint-Petersbourg. En 1908, il était professeur de chimie organique de l'École Polytechnique de Moscou; il fut doyen de 1909 à 1929 de la Faculté chimique de cette école. De 1918 à 1923, il professa à l'Université de Moscou.

Son activité scientifique fut des plus considérables et des plus universellement réputées; plus de 250 publications, dont une trentaine en France, attestent l'étendue de ses recherches dans des domaines variés.

Un des points dominants de l'œuvre de TCHITCHIBABINE, c'est certainement ce qui a trait aux bases pyridiques. Il a découvert dans la série pyridique des propriétés inattendues qui en ont singulièrement élargi l'étude. En première ligne, la préparation des α et γ -amino-pyridines obtenues par action de l'amidure de sodium sur la pyridine a été une révélation; mais ce n'est pas tout: grâce à une interprétation de la constitution de ces amino-pyridines et des hydroxy-pyridines qui y correspondent, interprétation que l'on peut transposer aux picolines α et γ , TCHITCHIBABINE a été conduit à une féconde méthode de préparation de nombreux homologues de la pyridine; par exemple, la synthèse de la propylpyridine (dont l'hydrogénation conduit à la conine) est d'un accès facile par cette méthode.

La synthèse des bases pyridiques par la condensation des aldéhydes, des cétones, voire de l'acétylène, avec l'ammoniaque a été l'objet de recherches très poussées, la variation des matériaux de départ conduisant aux bases les plus diverses. M. TCHITCHIBABINE voulut bien à ce sujet nous faire une remarquable conférence qui figure dans notre *Bulletin*. C'était un bel achèvement d'un de ses tout premiers travaux qui avait porté sur la benzylolation de la pyridine et de la quinoléine.

Une autre série de recherches non moins célèbres concerne le carbone trivalent sur lequel il émit des vues toutes personnelles, à savoir que le triphénylméthyle résulte de la dissociation partielle en solution de l'hexaphényléthane qui est une réalité à l'état solide. Par la création de nouveaux radicaux libres, il a élargi nos connaissances dans ce domaine si curieux. Il considérait comme trivalent bien des carbones éthyléniques, y compris ceux du benzène. Ses travaux sur le carbone trivalent ont eu un grand retentissement.

Les organomagnésiens opposés molécule à molécule aux orthoformiates ont conduit à l'obtention d'acétal et par suite d'aldéhydes, réaction réalisée à la même époque par BODROUX; si l'on force la dose de magnésien on va jusqu'au carbure. D'autres variantes de ces réactions ont été également mises en œuvre.

Comme autres travaux de synthèses, citons encore l'alcoylation du noyau benzénique des phénols par les alcools en présence des acides comme catalyseurs, la préparation du thiodiglycol par union de l'acide sulfhydrique et de l'oxyde d'éthylène, par exemple. Ils témoignent de l'imagination et de l'habileté de leur auteur.

Dans l'ordre des produits naturels où devaient l'entraîner ses attaches avec la pharmacie ou l'industrie signalons ses travaux sur la santonine, la bergénine, la pilocarpine (dont la synthèse définitive réalisée par son élève PRBOBRAJENSKY avait été tracée avec le concours du Maître), les acides du pétrole parmi lesquels furent reconnus des acides gras.

TCHITCHIBABINE joua dans son pays un grand rôle d'organisateur; industrie pharmaceutique, obtention d'antimalariques, extraction de l'iode des algues, rédaction de la pharmacopée soviétique dont il présidait la Commission, création de chaires de technologie, etc., sont autant de témoins de ses services en vue de l'intérêt général.

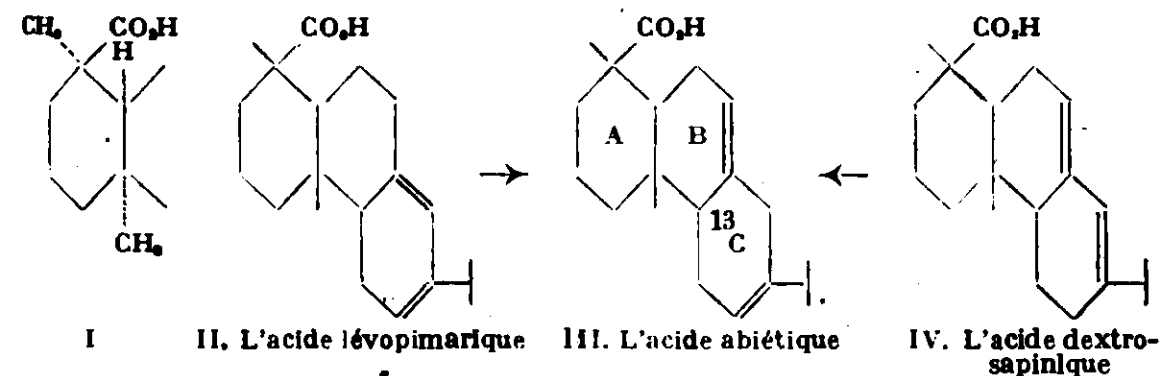
Son savoir et son dévouement lui valurent les plus hautes distinctions: prix Boutlerow, membre de l'Académie des Sciences de l'U. R. S. S., présidence de la Commission d'enseignement chimique, etc.

Cependant, en 1930, à la suite d'un deuil cruel, la perte de leur fille bien aimée qui succomba à la suite d'un accident à l'usine de produits chimiques où elle faisait un stage en qualité d'étudiante, M. et M^{me} TCHITCHIBABINE, ne pouvant supporter de rester sur les lieux de leur malheur, décidèrent de venir en France. Après quelque séjour dans le laboratoire de Tiffeneau à l'Hôtel-Dieu, TCHITCHIBABINE vint au Collège de France dans le laboratoire de Chimie organique où, pour pouvoir continuer ses recherches, on lui attribua des locaux bien modestes à côté de ceux qu'il avait connus autrefois. Quoi qu'il en soit, notre pays aura eu, du moins, l'honneur de lui avoir offert l'hospitalité.

La Société Chimique s'associe tout entière à la douleur de M^{me} TCHITCHIBABINE et la prie de croire aux sentiments de tristesse et de regrets qu'elle ressent de la disparition du grand savant que fut M. TCHITCHIBABINE.

M. LOMBARD fait un exposé sur « la Constitution stéréochimique et les formules développées des acides abiétique, levopimarique de dextrosapinique ».

Dans les divers corps qui se rattachent à l'acide abiétique, la configuration stéréochimique du noyau A est invariable, et représentée par la formule I, ce qui permet d'attribuer à ces corps des formules stéréochimiques dans lesquelles la configuration du carbone 13 est seule douteuse.



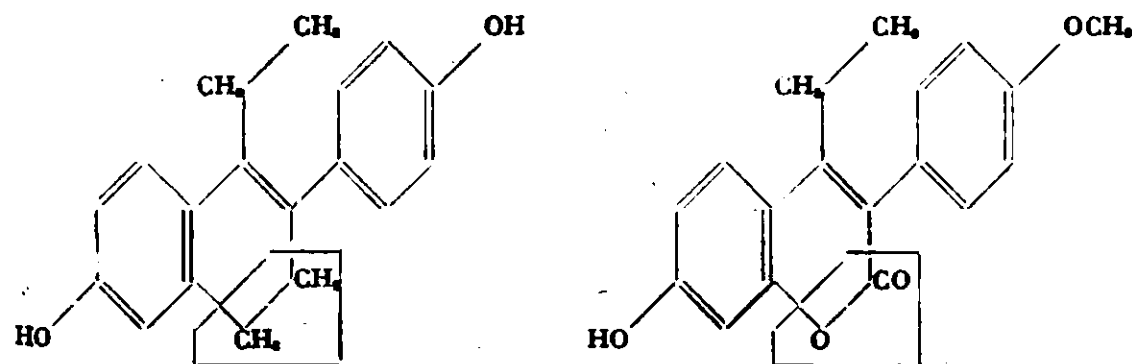
En se basant sur la transformation *intégrale* et *sans stade intermédiaire* des acides levopimarique et dextrosapinique en acide abiétique, sur des arguments d'ordre stéréochimique, et enfin sur la dégradation oxydante des corps étudiés, on est amené à attribuer aux acides levopimarique, abiétique, et dextrosapinique, les formules développées II, III, et IV.

M. J. JACQUES, en son nom et celui de M. J. P. MATHIEU, communique sur « la constante diélectrique et le pouvoir éluant en chromatographie ».

La méthode de chromatographie par élution (Durchlauf méthode de Reichstein) fait intervenir des solvants dont la nature et l'ordre d'emploi sont fixés, d'après leur pouvoir éluant, de façon immuable et empirique. On a trouvé que le pouvoir éluant varie parallèlement à la constante diélectrique, et on en a tiré des conséquences concernant le choix des solvants et l'emploi de leurs mélanges.

M. D. MOLHO, aux noms de MM. C. MENTZER, P. GLEY, M^{lle} D. BILLET et au sien, fait une communication « sur les dérivés synthétiques à activité hormonaux. II. Substances œstrogènes de la série des coumarines ».

En remplaçant dans l'éthyl-1-*p*-oxy-phényl-2-dihydro-3,4, oxy-6 naphthalène (I),



le groupement encadré (CH₂-CH₂) par (-CO-O-), les auteurs ont obtenu la *p*-oxy-phényl-3, éthyl-4, oxy-7-coumarine, dont l'ester monométhylque (II) a des propriétés œstrogènes comme (I).

D'autres dérivés de la même série ont été synthétisés et certains d'entre eux provoquent une atrophie très marquée des testicules, phénomène dont le mécanisme fera l'objet d'une communication spéciale.

SÉANCE DU VENDREDI 9 NOVEMBRE 1945.

Présidence de M. Henry GAULT, Vice-Président.

En ouvrant la séance, M. H. GAULT prononce les paroles suivantes :

L'assemblée générale extraordinaire de la Société Chimique de France, qui s'est tenue à Paris, le 26 octobre 1945, a élu Président, M. L. HACKSPILL, membre de l'Institut, professeur à la Faculté des sciences de Paris, à la quasi-unanimité.

Avant de lui remettre les pouvoirs qui m'avaient été temporairement délégués, je voudrais jeter avec vous un coup d'œil rétrospectif sur la vie de notre Société depuis que, le 26 janvier 1945, M. G. DUPONT, Président de la Société pendant sept années consécutives, avait cédé sa présidence à M. M. TIFFENEAU.

Elle a, tout d'abord, été marquée, cette vie, par les événements prodigieux que nous attendions depuis cinq longues années et vers lesquels tendaient toutes nos luttes, ouvertes ou secrètes, et toutes nos aspirations.

A quelques semaines d'intervalle, les cloches et les sirènes de France, puis du monde entier nous ont apporté la nouvelle du retour à la paix. Nous les avons saluées, ces heures de la paix revenue, avec enthousiasme, avec émotion, avec plénitude et nos pensées se sont, à ce moment, tournées vers tous ceux qui les ayant, comme nous, ardemment souhaitées, n'ont pas eu la joie de les voir luire : vers tous nos parents, vers tous nos amis, vers tous nos collègues, vers tous nos étudiants, vers tous les inconnus, tombés glorieusement sur les champs de bataille ou dans les maquis, ou bien morts dans l'ombre affreuse d'un wagon plombé ou dans l'ignominie des camps et des chambres à gaz.

Nous les avons saluées parce qu'elles nous apportaient, avec la délivrance, sinon, tout de suite, la fin de nos misères, tout au moins l'espoir qu'elles s'atténuent peu à peu, la possibilité de reconstruire tout ce qui avait été inhumainement détruit et les moyens de travailler.

Certes, après six mois, nous n'avons peut-être pas parcouru tout le chemin qu'il eût fallu, mais enfin, pour nous, chimistes, ne pouvons-nous pas cependant dire que dans nos laboratoires — et je parle ici au nom de ceux qui en sont pourvus — nous trouvons déjà, sinon un peu plus de chaleur, tout au moins un peu plus de lumière, un peu plus de gaz, un peu plus de courant, un peu plus, même, des matières indispensables à nos recherches ?

Alors, nous avons le droit d'espérer que, progressivement, nous allons pouvoir reprendre, paisiblement et résolument, nos travaux et par le développement, si possible, de nos institutions scientifiques auquel tous, et moi en particulier nous désirons nous attacher, nous pourrions concourir à donner, à rendre à notre pays la place qu'il se doit de tenir dans tous les domaines.

Aussi bien trouvons-nous dans les Annales de notre Société des raisons de croire et d'espérer.

Depuis le 26 janvier 1945, nous avons pu écouter, à nos séances bimensuelles, une trentaine de communications importantes et trois remarquables exposés d'actualité scientifique, ceux de MM. LECOMTE, MATHIEU et RUMPF.

En outre, nous avons eu la bonne fortune de recevoir il y a un mois, trois de nos collègues des Pays-Bas, de Suisse et de Belgique, MM. VAN NIEUWENBURG, WENGER et GILLIS, qui sont venus nous entretenir, en un Symposium de Chimie analytique, des problèmes généraux de l'Analyse qualitative et nous présenter le 2^e rapport de la Commission internationale des réactions et réactifs analytiques nouveaux.

Si nous faisons, en outre, état de la participation de la Société Chimique aux belles conférences de Sir Laurence BRAGG et, en la personne de nos collègues M^{me} RAMART-LUCAS, DELABY, CHAMPETIER, HARISPE et VELLUZ au Congrès de la Société pour l'Avancement des Sciences, nous avons le droit de nous féliciter de la renaissance de notre activité scientifique.

Dans sa dernière Assemblée générale, la Société Chimique a apporté une importante modification à ses statuts en ramenant de trois ans à un an la durée de la mission qu'elle confie à ses présidents. Ce n'est pas, à la vérité, que nous ayons voulu les soustraire à de trop longs efforts. Encastré solidement entre notre Secrétaire général et notre Rédacteur en chef, j'ai pu personnellement me rendre compte que la tâche du Président de la Société chimique est légère : il lui suffit de diriger des débats académiques et courtois, de transmettre à son auditoire les indications qui lui sont généreusement soufflées de droite et de gauche, de donner, les yeux fermés, quelques signatures, d'évoquer, hélas, parfois de cruels deuils et enfin, c'est là le rôle le plus agréable qu'il lui soit donné de jouer, d'accueillir en votre nom, les hôtes illustres de notre Maison.

Il ne me reste plus, aujourd'hui, qu'un double devoir à remplir et que je vais remplir avec joie.

Je désire tout d'abord remercier cordialement M. DELABY et M. CHAMPETIER

de leur dévouement inlassable à notre Société et les remercier aussi de l'amical concours qu'ils m'ont apporté depuis six mois et que je viens de définir et de préciser.

Et maintenant, mon cher ami, je vous cède la présidence de la Société Chimique de France.

Je me réjouis d'être chargé de cette mission. Il y a vingt-six ans — il y aura vingt-six ans dans deux semaines — que nos destinées universitaires ont commencé de se mêler et ce soir, où elles se mêlent encore, vous me permettrez de me reporter en pensée à ces années heureuses et, je crois, utiles, que nous avons vécues ensemble dans notre vieil Institut de la rue Goethe auquel tant de souvenirs communs nous attachent.

Je suis convaincu que, sous votre impulsion, notre Société va connaître une ère de prospérité glorieuse pour le plus grand bien de la Chimie et de la Science françaises.

M. H. GAULT cède alors la présidence à M. HACKSPILL, qui prononce l'allocution suivante :

Mesdames, Mesdemoiselles, Messieurs,

C'est un grand honneur pour moi d'être appelé à la présidence de la Société Chimique de France. C'est en même temps une lourde responsabilité qui m'échoit. Je succède à des hommes éminents, qui tous ont contribué au rayonnement de notre compagnie et à la haute tenue de son Bulletin.

Mon prédécesseur immédiat, mon regretté confrère TIPPENEAU, illustre savant et homme de cœur, laisse un grand vide parmi nous, je puis lui succéder, je n'ai pas la prétention de le remplacer.

J'ai accepté un honneur que je n'avais pas brigué parce que je savais pouvoir compter sur l'appui et les conseils de plusieurs de nos anciens présidents qui continueront à siéger parmi nous; sur ceux également de mon ami GAULT qui a pu surmonter, à la satisfaction de tous, les difficultés d'un interlm particulièrement mouvementé; j'ai enfin la chance d'avoir près de moi deux précieux mentors, notre Secrétaire général, R. DELABY, et notre Rédacteur en chef, G. CHAMPETIER, qui m'ont promis de guider mes premiers pas. Leur haute compétence et le dévouement inlassable à notre Société dont ils ont donné tant de preuves dans le passé permettent d'envisager l'avenir avec confiance.

Depuis quarante ans je suis les séances de la Société Chimique, soit à Paris, soit en province. Celles où l'on faisait la mise au point d'une question d'actualité, surtout dans le domaine des applications, étaient toujours les plus appréciées par la majorité des auditeurs. Que ce succès assuré soit fait pour décider ceux d'entre vous qui voudront bien travailler pour nous, et comme l'on dit vulgairement, « nous mâcher la besogne ».

En terminant, je voudrais faire appel aux jeunes. Qu'ils ne craignent pas d'affronter notre tribune, ils y seront toujours les bienvenus.

Une société, à l'image d'une nation, ne peut vivre et prospérer qu'en ayant de nombreux enfants. Ici, les enfants naissent majeurs. Je souhaite que nous en recrutions de nombreux, actifs et assidus à nos réunions.

. Présidence de M. L. HACKSPILL, Président.

Sont nommés Membres de la Société :

MM. AUDUBERT, SCHNURMACHER, GODIN, KOHL, MÉTAYER, DEMARCO, BASILIOS BOUDET, GOUFIL, LESSIAU, GRANGAUD, M^{lle} LIEMANN.

Sont présentés pour être nommés Membres de la Société :

Le professeur C. J. VAN NIEUWENBURG, de la Technische Hoogerechool, Rotterdamseweg 135, Delft (Hollande); le professeur J. GILLIS, de l'Université de Gand (Belgique), présentés par MM. GAULT et DELAET.

M. Pierre GUIROY, ingénieur I. C. P., 21, boulevard Henri-IV, Paris (4^e), présenté par MM. HARISPE et DELAET.

M. Étienne SZARVASI, ingénieur-chimiste, 5, boulevard Saint-Michel, Étampes (Seine-et-Oise), présenté par MM. BUZAS et DERENNESNIL.

Le pli cacheté n° 921 a été déposé le 29 octobre par M. ANGLA.

Le Président informe que des remerciements ont été adressés par les professeurs VAN NIEUWENBURG, WÄNGER et GILLIS, pour la distinction que la Société leur avait accordée, en leur attribuant la médaille à l'effigie de Lavoisier.

La Société a reçu les ouvrages suivants :

Spectraalanalyse van ovenlakken, par le Dr Jr. J. EECKHOUT.

Algemeene methode voor de semi-kwantitatieve spectraalanalyse van vaste stoffen, par J. EECKHOUT, 1945, Utrecht.

Action des organomagnésiens sur les halogénures organiques en présence de Cl₂Fe. Thèse d'ingénieur-docteur par M. P. MOTTEZ, Paris, 1944.

A la demande de l'auteur, le Président procède à l'ouverture du pli cacheté n° 884, déposé le 1^{er} décembre 1943, par M. R. PAUL.

Le mémoire intitulé *Activation du nickel Raney par addition de métaux autres que les métaux précieux* paraîtra au Bulletin.

M. G. TSATSAS communique sur une transposition moléculaire observée au cours d'une déshydratation dans la série phénylhydracrylique.

La déshydratation des acides aromatiques β-hydroxylés conduit en général, aux acides α,β-éthyléniques. Cette règle n'est pas générale et le résultat de la déshydratation dépend aussi de la structure de l'acide hydroxylé et de la nature de l'agent de déshydratation.

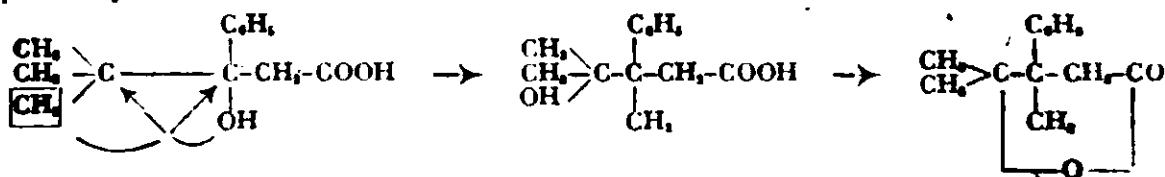
Schröter (Ber. 1907, 40, 1589) prépare ainsi une série d'acides cinnamiques β-alcoylés par déshydratation des acides β-phényl β-alcoyl-hydracryliques au moyen de l'acide sulfurique concentré (sans toutefois indiquer les Rts).

Dans le but d'obtenir l'acide β-butyl-tert. cinnamique l'auteur traite l'acide β-phényl, β-butyl-tert. hydracrylique par de différents agents de déshydratation. Il constate que seul un mélange approprié d'anhydride acétique et de chlorure d'acétyle conduit à la formation de l'acide α,β-éthylénique (Rt 50 %) avec comme produits secondaires le carbure éthylénique correspondant et un corps neutre F. 92°.

Par contre tous les autres déshydratants étudiés SO₃H₂ concentré, Cl₂Zn dans l'acide acétique, BrH, Br₂P, etc) conduisent uniquement à ce même corps F. 92°.

Cette dernière substance, insoluble dans les carbonates, même à chaud et dans les alcalis caustiques à froid, est soluble dans ces derniers à chaud. Elle ne possède ni H mobile ni de fonction cétone.

Toutes ces propriétés conduisent à penser qu'il s'agit d'une γ-lactone qui prendrait naissance au cours de la déshydratation de l'acide hydroxylé, par une transposition moléculaire qui aurait lieu par la migration de OH ainsi que celle d'un méthyle enlevé au radical butyle-tertiaire. Cette hypothèse a été confirmée par la synthèse.



M. G. EMSCHWILLER fait un exposé sur la définition des acides et des bases ; et la théorie de Brønsted.

Il est peu aisé de définir les bases et les acides autrement que par leur propriété fondamentale de jouer un rôle antagoniste dans la génération des sels. Non seulement la théorie de BRÖNSTED se sépare de ce contact classique, en appelant « acide » toute molécule ou tout ion capable d'émettre des ions hydrogène et « base » toute molécule ou tout ion capable d'en fixer, mais elle conduit de plus à la plus grande confusion. C'est ainsi, par exemple, que si l'ion sulfure est considéré comme basique parce qu'il fixe des ions hydrogène, on doit dire, pour se conformer à une interprétation homogène des mécanismes, que l'ion aluminium est acide parce qu'il fixe des ions hydroxyles. De même, si une solution aqueuse de gaz ammoniac est basique parce que les molécules NH₃ fixent directement des ions hydrogène, il faut considérer une solution aqueuse de gaz sulfureux comme acide parce que les molécules SO₂ fixent directement des ions hydroxyle. Si l'eau est à la fois « acide » et « base » parce qu'elle est susceptible de fixer les ions hydrogène qu'elle produit, il faut dire que tout solvant acide, parce qu'il libère des ions hydrogène, est *ipso facto* « basique » parce que ces ions sont solvatés. La théorie des BRÖNSTED entend faire jouer le

même rôle à des ions et à des molécules, alors que les mécanismes de réaction sont différents; tous les phénomènes que BRÖNSTED a interprétés par des transferts directs d'ions hydrogène s'expliquent par des interactions ions-dipôles ou dipôles-dipôles. Enfin il n'est pas exact que la théorie conduite à un ensemble unique de formules pour les solutions acides ou basiques; cela n'est possible que si l'on fait des approximations, pas toujours légitimes.

M. P. BRASSEUR expose la *préparation de sous-sels par réactions en phase solide*.

Les réductions en phases solides d'un sel d'un métal par ce métal lui-même en vue de préparer des sous-sels ont été jusqu'ici peu étudiées. CHENEVINA obtenu ainsi l'oxydecuivreux, BILLY a préparé toute la série des oxydes titaneux très facilement et avec un matériel très simple; j'ai obtenu de même l'oxyde manganéux. Il était intéressant d'appliquer la même méthode aux composés ternaires, le phosphate ferrique convient particulièrement bien en raison de sa stabilité à chaud. L'orthophosphate chauffé en présence de fer divisé a bien donné le sel ferreux correspondant caractérisé par sa composition et son cliché de rayons X. J'ai préparé de même, aussi facilement le métaphosphate ferreux.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 21 AVRIL 1945.

Présidence de M. COLONGE, président.

Sur quelques hydrocarbures éthyléniques dérivés de l'acénaphlène,
par R. PERROT et M. ANSART.

Afin de comparer entre eux les hydrocarbures acénaphthéniques, benzéniques et naphthaléniques, les auteurs ont préparé une série d'hydrocarbures éthyléniques dérivés de l'acénaphthène par déshydratation des carbinols obtenus dans des réactions de GRIGNARD.

L'action d'halogénures d'alcoyl ou d'arylmagnésium sur le 5-acénaphthaldéhyde et la méthyl-(5-acénaphthyl)-cétone mène aux alcools respectivement secondaires et tertiaires avec un rendement de 50 à 70 0/0. Ces alcools sont des solides cristallisés.

La déshydratation par la chaleur ou par les déshydratants à chaud donne naissance aux hydrocarbures avec un bon rendement (80 à 90 0/0, sauf pour le 5-vinyl-acénaphthène qui a une très grande tendance à se polymériser à température élevée. Les hydrocarbures sont liquides ou solides; ils fixent le brome et distillent sans décomposition.

(5-acénaphthyl)-méthyl-carbinol $C_{14}H_{14}O$, F. 105°-106° (alcool).

La distillation rapide dans le vide engendre une faible quantité de 5-vinylacénaphthène $C_{14}H_{12}$, E_{b11} : 160°-164°, F. vers 45°.

La plus grande partie de l'hydrocarbure reste dans le ballon à l'état résinifié.

(5-acénaphthyl)-éthyl-carbinol $C_{15}H_{14}O$, F. 53°-54°,5 (ligroïne).

Entraînable à la vapeur d'eau. La distillation donne avec du carbinol inchangé le (5-acénaphthyl)-1-propène-1 $C_{14}H_{12}$, E_1 : 167°-168°, F. 71°-72°,5 (alcool).

(5-acénaphthyl)-diméthyl carbinol $C_{16}H_{16}O$, F. 93°-94° (alcool).

La distillation donne le (5-acénaphthyl)-2-propène $C_{14}H_{12}$ liquide, E_2 : 141°-142° $n_D^{20} = 1,6301$ $d_4^{20} = 1,0620$.

(5-acénaphthyl)-benzyl carbinol $C_{20}H_{18}O$, F. 116°-117° (alcool).

La déshydratation donne le 5-styryl acénaphthène $C_{20}H_{18}$, aiguilles F. 94°-94°,5 (alcool) E_{11} : 260°-262°.

(5-acénaphthyl)-benzyl-méthyl carbinol $C_{21}H_{20}O$, F. 106°-107° (alcool). La déshydratation donne le (5-acénaphthyl)-2-phényl-1 propène-1, solide blanc, F. 58°-59° (ligroïne), E_{11} : 194°-195°.

Le (5-acénaphthyl) 1-phényl 1-éthène $C_{20}H_{18}$, s'obtient directement par action du bromure de phényl magnésium sur la méthyl-(5-acénaphthyl) cétone. Aiguilles incolores purifiées par chromatographie, F. 108°-108°,5 (alcool, E_1 : 213°-215°.

Cyclisation des cétones aliphatiques diéthyléniques.

MM. J. COLONGE et P. DUMONT ont montré (*Bull. Soc. Chim.*, 1942, 9, 289) que l'on pouvait obtenir les cétones diéthyléniques par action des chlorures d'acides éthyléniques sur les oléfines en présence de petites quantités de chlorure stannique.

Avec les chlorures d'acides β -éthyléniques, on obtient des cétones β,β' -diéthyléniques qui se cyclisent, soit au cours de leur préparation, soit par action des acides, en cétones cyclohepténiques. C'est ainsi que l'*ariémisiactone* s'isomérise en triméthyl-1.1.4 cycloheptène-6 one-2, et non pas en tétraméthyl-1.1.4.4 cyclohexène-5 one-2 comme les auteurs l'avaient précédemment annoncé (*Bull. Soc. Chim.*, 1944, 11, 125). La constitution de cette nouvelle cétone cyclique est prouvée par les faits suivants; l'hydrogénation sur nickel Raney donne une cétone saturée qui, par oxydation nitrique ou permanganique, fournit un diacide qui doit être l'acide α,α',α' -triméthyl pimélique, car la distillation sèche de son sel de calcium conduit à l' α,α',α' -triméthylcyclohexanone.

On aboutit même, avec le chlorure de triméthyl-2.2.3 butène-3 oxyle et l'isobutylène, à la tétraméthyl-1.1.4.7 cycloheptène-6 one-2 (E. 196°, semicarbazone F. 174°).

Avec le chlorure de triméthyl-2.2.3 pentène-3 oxyle et l'isobutylène à la pentaméthyl-1.1.4.6.7 cycloheptène-6 one-2 (E. 222°, semicarbazone F. 188°).

Ces cyclisations ont été étendues aux produits formés par l'action de certains chlorures d'acides α -éthyléniques α -substitués sur l'isobutylène et sur le triméthyléthylène; il faut admettre un déplacement de la double liaison d' α - en β - dans le chlorure d'acide.

On a obtenu :

Avec le chlorure de tiglyle et le triméthyléthylène, la triméthyl-1.3.4 cycloheptène-6 one-2 (E. 212°, semicarbazone F. 200°).

Avec le chlorure de triméthylacryle et l'isobutylène, la triméthyl-1.4.7 cycloheptène-6 one-2 (E. 200°, semicarbazone F. 241°).

Avec le chlorure de triméthylacryle et le triméthyléthylène, la tétraméthyl-1.3.4.7 cycloheptène-6 one-2 (E. 114°, semicarbazone F. 185°).

Recherches sur certains gîtes d'uranium au nord des monts du Forez,
par MM. G. BICHON et P. CUEK.

Après un rapide exposé des circonstances qui les incitèrent à rechercher l'existence de gîtes de radioéléments dans leur région, les auteurs rappellent l'existence du gîte de Saint-Rémy-sur-Durolle au nord-ouest des monts du Forez, et signalent l'existence d'un minerai analogue à Saint-Thurin au nord-ouest de ces mêmes monts du Forez. Une étude géologique et géographique de la région semble indiquer qu'il y ait intérêt à rechercher d'autres gisements, ce que les auteurs ont commencé d'entreprendre. A ce sujet, l'étude systématique de divers échantillons du musée d'Allard à Montbrison (Collection Roches et Minéraux du Forez de H. de Chaignon, 1896), leur a indiqué l'existence de cinq autres gîtes du Haut Forez, tandis que diverses prospections en plaine leur a permis de mettre en évidence l'existence de minerais radioactifs beaucoup moins riches que les précédents, mais cependant beaucoup plus riches que la teneur moyenne des roches ignées.

La méthode d'analyse employée est rapidement décrite : la teneur en uranium d'une roche acide éruptive du type granitoïde, prise tout venant, leur a donné comme résultat $U_2O_5 = 0,3$ 0/0. La teneur importante de cuivre et de calcium des échantillons ainsi que leur aspect tantôt nettement vert, tantôt jaune verdâtre, semblerait indiquer que l'on est en présence soit de Chalcilite, soit d'Autunite; divers échantillons sont montrés.

Les auteurs ont employé des mesures physiques pour la détection et le dosage, en utilisant le rayonnement α issu de U_2 et U_1 . Ils ont pu mettre en évidence cette radioactivité sur les échantillons non fractionnés grâce à un compteur Philips à rayons γ et β en utilisant la loi d'absorption progressive par le Pb du rayonnement γ nucléaire. Ils ont mis au point pour cette étude, et la séparation des éléments à fractionner, une méthode simple combinant les indications qualitatives données par l'espacement des grains appartenant aux trajectoires α sur plaques photographiques Lumière T N et micro, et les résultats quantitatifs fournis par un dosage électrométrique. Cet électromètre robuste, transportable, de très faible capacité ne nécessitant aucun amplificateur ni chambre d'ionisation, leur a servi avantageusement de plus pour l'étude d'échantillons bruts évitant ainsi l'emploi du compteur Philips.

Les indications électrométriques sont effectives à partir d'une concentration de 6 à 9 10^{-3} U, et d'une précision optimum pour des ordres de 10^{-2} , ce qui est la concentration moyenne des minerais radioactifs étudiés.

Pour terminer, les auteurs font part de leurs travaux actuels, qui consistent à situer géologiquement et géographiquement les gîtes trouvés et à en rechercher de nouveaux; les résultats précis de l'analyse quantitative de divers échantillons seront donnés dans une communication ultérieure.

Société Chimique de France. — Section de Montpellier.

SEANCE DU 14 AVRIL 1945.

La séance est ouverte à 17 heures sous la présidence de M. RÈMY, président. Le compte rendu de la séance précédente est adopté. Les communications suivantes sont présentées :

Obtention de l'hydroxyde cuivreux par électrolyse du bromure de potassium,
par Émile CARRIÈRE et Albert RAYNAUD.

La formation de l'hydroxyde cuivrique par électrolyse du sulfate de sodium est représentée par l'équation :



celle de l'hydroxyde cuivreux par électrolyse du chlorure de sodium par l'équation :



La force électromotrice nécessaire, abstraction faite de la résistance ohmique est de 0 volt 63 pour l'hydroxyde cuivrique et de 0 volt 47 pour l'hydroxyde cuivreux.

L'emploi du chlorure de sodium correspond à cette diminution de force électromotrice exigée par les réactions, la libération du chlore à l'anode, nécessitant une force électromotrice inférieure à celle de la libération du radical sulfurique.

On pouvait penser, *a fortiori*, que l'électrolyse du bromure de potassium donnerait lieu à la production d'hydroxyde cuivreux; c'est ce que nous avons vérifié.

L'hydroxyde cuivreux obtenu est jaune comme celui qui précipite à froid par addition de carbonate de sodium à un sel cuivreux, selon le procédé de préparation de RUSSELL (1), tandis que l'hydroxyde cuivreux engendré par électrolyse du chlorure de sodium est rouge orangé.

(1) RUSSELL, *Chem. News*, 1893, 68, 808.

Dosage par réduction des mélanges de molybdates et de vanadates alcalins,
par Émile CARRIÈRE et Albert DAUTHEVILLE.

L'anhydride sulfureux en milieu sulfurique réduit le vanadate au degré hypovanadique O_4V_5 .

La réduction par le zinc et l'acide sulfurique, sous certaines conditions, réduit le molybdate au degré O_4Mo , et le vanadate au degré O_4V_5 .

Comportement des halohydrines éléroisomères et des éponges alicycliques
vis-à-vis du sodium, par M. MOUSSERON et F. WINTERITZ.

Comme nous l'avons déjà montré pour les chlorhydrines (*Comm. Soc. Chim., Montpellier*, 1944), les deux méthyl-1-chloro-2-cyclohexanols isomères réagissent différemment en présence de sodium. La forme *trans*, obtenue à partir du méthyl-1-cyclohexène par la méthode à la chlorurée, traitée par le sodium en milieu étheré réagit vivement et donne naissance avec d'excellents rendements (95 0/0) à l'époxyde correspondant; la forme *cis*, préparée selon BARTLETT (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, 56, 1993), fournit un mélange de cétones constitué par 90 0/0 d'acétylcyclopentane (semicarbazone F. 145°, benzène) et 10 0/0 de méthyl-2-cyclohexanone (semicarbazone F. 192°, méthanol).

L'amidure de sodium en milieu étheré ou benzénique réagit de façon identique mais son action est moins énergique.

Quant à l'action du méthylate de sodium, elle est encore différente selon les isomères: le chloro-2-cyclohexanol et le méthyl-1-chloro-2-cyclohexanol, tous les deux de forme *cis*, donnent respectivement de la cyclohexanone et de l'acétyl-

cyclopentane. Les formes *trans*, par contre, comme l'a montré KÖRTZ (*J. f. prakt. Chem.*, 1925, **110**, 101) pour la chlorhydrine non substituée, fournissent assez facilement, en tube scellé, les dérivés méthoxiés correspondants.

Par analogie avec les chlorhydrines non substituées, l'étude cinétique de la déshalogénéation hydrique en présence d'oxyde de zinc (R. GRANGER, *Th. Sc.*, Montpellier, 1937) nous a montré qu'elle se fait rapidement dans le cas du méthyl-1-chloro-2-cyclohexanol *trans*. La chlorhydrine transformée est de 55 0/0 après 8 heures de chauffage à 75° et sa constante de vitesse, $k = 20 \cdot 10^{-4}$, montre qu'elle est environ douze fois plus grande que celle du chloro-2-cyclohexanol *trans*. Elle est par contre nulle pour la forme *cis* après 10 heures de chauffage.

Le sodium métallique ou sous forme de méthylate agit autrement sur le chloro-1-amino-2-cyclohexanol *cis* (MOUSSERON, *Comm. Soc. Chim.*, Montpellier, 1944). On isole uniquement du cyclohexadiène, identifié par l'anhydride maléique, cependant qu'au cours de la réaction, qui est lente, on note un dégagement d'ammoniac et la formation de chlorure de sodium. Par contre, l'action de l'eau sur cette amine chlorée est assez rapide en présence d'oxyde de zinc, 78 0/0 après 7 heures à 80° avec $k = 400 \cdot 10^{-4}$. Elle s'accompagne également d'un dégagement d'ammoniac dû à l'hydrolyse de la forme imine intermédiaire et qui conduit à la cyclohexanone, isolée en fin de réaction.

Enfin l'étude du spectre Raman de ces composés (E. CANALS, M. MOUSSERON, R. GRANGER et J. GASTAUD, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1937, **4**, 2048) a été complétée par ceux du :

Chloro-2-cyclohexanol *cis* : -294 ff, 346 Ff, 422 f, 503 ff, 543 F, 588 F, 638 ff, 693 Ff, 732 Ff, 781 f, 1024 f, 1253 ff, 1448 F.

Méthyl-1-chloro-2-cyclohexanol *trans* : -294 f, 707 f, 991 f, 1253 ff, 1453 f, 2668 f; *cis* : -707 ff, 1453 f, 1700 f.

On voit que les raies voisines de 700 cm^{-1} caractéristiques de la liaison C-Cl, se retrouvent avec de très légères variations dans ces dérivés.

En somme ces réactions apportent une nouvelle démonstration de l'influence de la structure spatiale de ces composés sur leur comportement déjà remarquée en ce qui concerne les organomagnésiens, la soude et l'eau.

Rappelons que le sodium est susceptible encore de réagir sur les époxydes en donnant lieu à un dégagement d'hydrogène et formation de la cétone correspondante (*Comm. Soc. Chim.*, Montpellier, 1944). De nouvelles expériences nous ont montré que l'action du sodium en milieu étheré sur le méthyl-1-époxy-3.4-cyclohexane conduit à la méthyl-4-cyclohexanone à côté de faibles quantités de l'isomère en 3. résultat vérifié sur le composé actif sur la lumière polarisée. Par contre le méthyl-1-époxy-2.3-cyclopentane engendre la méthyl-2-cyclopentanone (semicarbazone F. 168°-169°, méthanol), largement prépondérante sur la méthyl-3-cyclopentanone (semic. F. 185°).

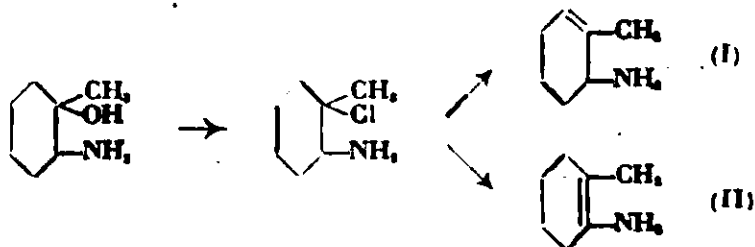
Sur le d-méthyl-1-amino-2 cyclohexanol et quelques amines cyclohexéniques, par M. MOUSSERON et F. WINTERNITZ.

Ce travail fait suite au dédoublement optique de divers amino-cyclanols (M. GODCHOT, M. MOUSSERON et R. GRANGER).

Par cristallisation fractionnée du tartrate d. acide du méthyl-1-amino-2 cyclohexanol d. 1 obtenu par action de l'ammoniaque sur le méthyl-1-époxy-1.2 cyclohexane, F. 136°-137°, $(\alpha)_{\text{D}}^{20} = +15^{\circ},3$, dans l'alcool à 80°, on obtient le tartrate d. de l'amine d. : F. 192°, $(\alpha)_{\text{D}}^{20} = +22^{\circ},80$, $(\alpha)_{\text{D}}^{25} = +20^{\circ},40$ qui conduit au d. -méthyl-1-amino-2 cyclohexanol : F. 85°-87°, $(\alpha)_{\text{D}}^{20} = +13^{\circ},80$ $(\alpha)_{\text{D}}^{25} = +12^{\circ},12$ (6 à 6 0/0, eau), I. D. = 1,13. Son chlorhydrate présente F. 167°-169° (déc.), $(\alpha)_{\text{D}}^{20} = +11^{\circ},10$, $(\alpha)_{\text{D}}^{25} = +9^{\circ},83$.

Cet amino-alcool se différencie de l'amino-2 cyclohexanol en ce sens que l'action du pentachlorure de phosphore conduit à côté du méthyl-1-chloro-1-amino-2 cyclohexane (30 0/0) au méthyl-1-amino-2-cyclohexène-6 par perte spontanée des éléments de l'acide chlorhydrique et dont la constitution a été démontrée par la réaction suivante :

Lorsqu'on envisage l'élimination de l'acide chlorhydrique du dérivé chloré intermédiaire, on voit qu'elle peut conduire à deux isomères possibles :



Si l'on part de l'amino-alcool actif, seule la forme I, possédant encore un carbone asymétrique sera douée d'activité optique. L'expérience a vérifié cette hypothèse.

Le méthyl-1-amino-2-cyclohexanol, $(\alpha)_{\text{D}}^{25} = +13,80$, traité sous forme de son chlorhydrate par le pentachlorure de phosphore en milieu benzénique, nous a conduit à un mélange d'où après hydrolyse du dérivé chloré en méthyl-2-cyclohexanone (voir comm. suivante), on isole le *l*-méthyl-1-amino-2-cyclohexène-6 (I) $E_b = 170^\circ$, $d_{\text{m}}^{20} = 0,904$, $n_{\text{D}}^{25} = 1,4853$, $(\alpha)_{\text{D}}^{25} = -17,25$, $(\alpha)_{\text{D}}^{20} = -15,26$.

En solution alcoolique absolu cette amine cyclénique présente : $(\alpha)_{\text{D}}^{25} = -16,92$, $(\alpha)_{\text{D}}^{20} = -14,93$. Tartrate droit F. $171^\circ-172^\circ$, $(\alpha)_{\text{D}}^{25} = +5,51$, phosphate F. $155^\circ-157^\circ$.

L'éthyl-1-amino-2-cyclohexanol racémique conduit dans les mêmes conditions à l'éthyl-1-amino-2-cyclohexène-6, $E_b = 180^\circ$, $d_{\text{D}}^{25} = 0,9056$, $n_{\text{D}}^{25} = 1,4882$, phosphate F. $178^\circ-180^\circ$ (déc.).

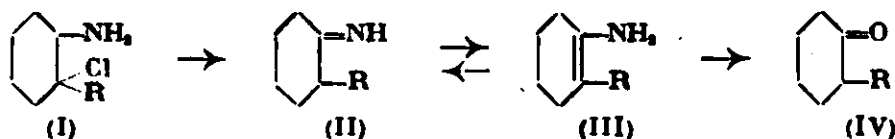
Il nous paraît donc vraisemblable que les amines avec un atome de chlore tertiaire sont instables et que la double liaison créée par l'élimination de l'hydracide se trouve bien entre les carbones cycliques 2 et 3 par rapport au groupement aminé.

C'est encore le cas lorsque l'on fait réagir le pentachlorure de phosphore sur l'amino-1, méthyl-1-cyclohexanol, produit d'hydrogénation du cyano-1-cyclohexanol (GOLDBERG et STUBER, *Helv. Chim. Act.*, 1942, 25, 1559, réaction conduisant à l'amino-1, méthyl-1-cyclohexène.

*Sur le mécanisme d'élimination de l'acide chlorhydrique
de divers chloro-1-amino-2 cyclohexanes substitués,
par M. MOUSSERON et F. WINTERNITZ.*

L'un de nous (M. MOUSSERON, *Comm. Soc. Chim. Montpellier*, 1944) a déjà montré, que l'action d'un organomagnésien sur les amines 2-halogénées cyclohexaniques se fait sur un des hydrogènes de la fonction amine et non sur l'atome de chlore, la perte des éléments de l'acide chlorhydrique donnant naissance ensuite par hydrolyse d'une forme intermédiaire, cétimine ou énamine, à une cétone.

L'action de l'eau s'est montrée en tous points identique.



L'hydrolyse du méthyl-1-chloro-1-amino-2 cyclohexane actif (I. R = CH₃) (voir comm. précédente), conduisant à la méthyl-2-cyclohexanone racémique suppose l'existence d'une forme énamine (III) comme terme de passage obligatoire, sa double liaison intracyclique supprimant les deux carbones asymétriques de l'amine chlorée de départ. Signalons de plus l'absence d'une racémisation lors de l'action du pentachlorure, la même réaction conduisant en outre à des amines cycléniques actives (voir comm. précédente).

Les chloro-2-éthylamino et chloro-2-butylamino-cyclohexanes fournissent également par action de l'eau ou des organomagnésiens toujours de la cyclohexanone. De plus, pour le dernier, la butylamine a pu être isolée des produits basiques en fin de réaction.

Il semblerait donc, que les amines chlorées précédentes, conduisant à la cyclohexanone ou ses homologues, doivent posséder, conformément aux idées de TIFFENEAU (*C. R. Ac. Sc.*, 1937, 205, 1412 et 1943, 216, 857), la forme *cis*. En effet, la forme *trans* conduirait au méthylalicyclopentane, hypothèse qui se vérifie pour les amino-alcools, comme l'amino-2-cyclohexanol, provenant de l'époxy-cyclohexane et possédant vraisemblablement la forme *trans*. Cet amino-alcool par action du chlore au méthylalicyclopentane comme d'ailleurs le méthyl-1-amino-2-cyclohexanol également *trans*, par la même réaction, à l'éthylone-cyclopentane.

En outre, le diméthyl-1.2-amino-2-cyclohexanol, obtenu avec un très mauvais rendement à partir de l'époxyde bitertiaire (NAMETKINE et DELEKTORSKY, *Ber. D. Chem. Ges.*, 1924, 57, 584), après 5 heures à 140° à l'autoclave en présence d'ammoniaque, conduit par désamination nitreuse au méthyl-1-éthylone-1-cyclopentane (semic. F. $140^\circ-141^\circ$) comme d'ailleurs le diol bitertiaire a donné par action de l'acide sulfurique dilué la même cétone, confirmant une structure commune dans les expériences des auteurs précités.

*Etude des halohydrines dérivées du paraméthoxystilbène,
par M^{lle} Germaine CAUQUIL.*

Dans le domaine des halohydrines des α -glycols un double problème d'isomérisie plane et stérique se pose pour chacun des représentants de cette classe.

la magnésie qui existent à l'état de carbonates. La chaux et la magnésie combinées à la silice échappent au dosage. On peut éventuellement les doser sur le résidu solide de distillation.

Un des avantages de ce procédé est précisément de donner uniquement la chaux et la magnésie combinées à l'état de carbonates, les seules qui sont très souvent utiles à connaître; la méthode classique, au contraire, donne la chaux et la magnésie totales.

Pour les détails de dosage et les résultats, on trouvera tous renseignements dans le mémoire annoncé plus haut.

Société chimique de France. — Section de Bordeaux.

SÉANCE DU 17 MARS 1945.

Les réunions de la Section de Bordeaux de la Société Chimique de France, suspendues pendant les hostilités, ont repris à la date du 17 mars.

A l'ouverture de la séance, M. le professeur LANAT, Président, fait des vœux pour le prompt retour des membres de la Section, prisonniers ou déportés. En quelques mots éloquents il adjure les Sociétaires d'apporter leur concours, par un travail ardent, à la renaissance spirituelle et politique de la France.

Le Bureau est ensuite renouvelé, sont nommés :

Président : M. G. BRUS, Doyen de la Faculté des sciences;

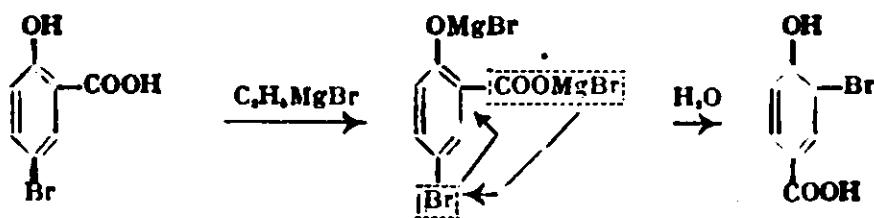
Vice-Président : M. VITTE, Professeur à la Faculté des sciences;

Secrétaire : M. A. DANGOUMAU, Directeur du Laboratoire municipal.

Les communications suivantes sont présentées :

MM. R. QUELET et R. PATY, *Sur la transposition des acides dérivés de l'acide bromo-5-salicylique au cours de l'hydrolyse de leurs sels bromo-magnésiens.*

Nous avons montré précédemment (M. PATY, *C. R.*, 1942, 214, 910; R. QUELET et M. PATY, *C. R.*, 1943, 217, 229) que l'acide bromo-5 salicylique, de même que ses éthers-oxydes, se transposent quantitativement par hydrolyse de leurs sels de bromomagnésium. Cette transposition se traduit, en définitive, par une permutation entre la fonction acide et l'atome de brome situés en méta l'un par rapport à l'autre :



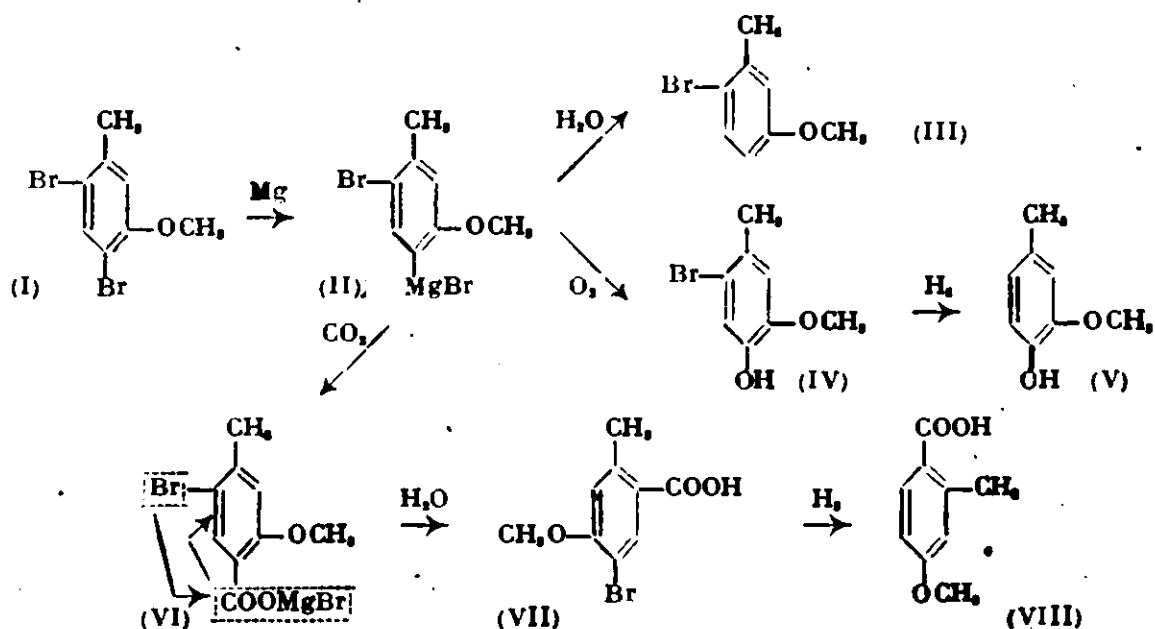
Male on peut supposer aussi que l'acide transposé résulte de l'acide initial du fait d'une migration de la fonction phénolique ou éther-oxyde phénolique de la position ortho à la position para par rapport à la fonction acide.

Cette dernière hypothèse est infirmée par le fait que l'acide bromo-5 méthoxy-2 méthyl-4 benzoïque se transpose lui aussi dans les mêmes conditions, bien que la position para soit occupée. Ceci résulte des transformations suivantes :

Le dibromo-4.6 méthoxy-3 toluène : $C_8H_6OBr_2$ (I) obtenu par bromuration du méta-crésolate de méthyle réagit sur le magnésium en donnant surtout un monomagnésien (75 0/0) (II) sur le brome situé en ortho de $-OCH_3$. En effet, par hydrolyse il fournit du bromo-6 méthoxy-3 toluène : C_8H_6OBr (III). E_b : 111°-112°, $d_4^{20} = 0,919$, $n_D^{20} = 1,5593$; après oxydation et hydrolyse du complexe, il conduit au bromo-6 hydroxy-4 méthoxy-3 toluène, C_8H_6OBr (IV) F. 79°-5, déjà connu qui, par débromuration catalytique, donne le créosol ou méthyl-4 galacol E_b : 107°-108° (V).

En traitant ce mono-magnésien par le gaz carbonique, on forme donc le sel bromomagnésien de l'acide bromo-5 méthoxy-2 méthyl-4 benzoïque (VI). Or, dans les produits d'hydrolyse du complexe carbonaté, on ne trouve pas trace de cet acide et on obtient uniquement l'acide transposé (Rt 45 0/0) qui est l'acide

bromo-5 méthyl-2 méthoxy-4 benzolque C_7H_7OBr (VII) F. 231°-232° qui, par débromuration, fournit l'acide méthoxy-4 méthyl-2 benzolque (VIII): F. 176° (SCHALL, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1879, 12, 824). Si la transposition ne s'effectuait pas on obtiendrait, après réduction, l'acide méthoxy-2 méthyl-4 benzolque, F. 103° (BEHAL et TIFFENEAU, *Bull. Soc. Chim.*, 1908, 3 (4), 731).



MM. G. BRUS et LEVAN THOI, *Étude de l'énolisation du pinonate de méthyle par les organo-magnésiens.*

MM. CLÉMENT, G. BRUS et E. CHAUVIN, *Dosage de l'insaturation des acides résiniques par oxydation perbenzolque.*

L'ordre du jour épuisé, la séance est levée à 17 h. 30.

SÉANCE DU 26 MAI 1945.

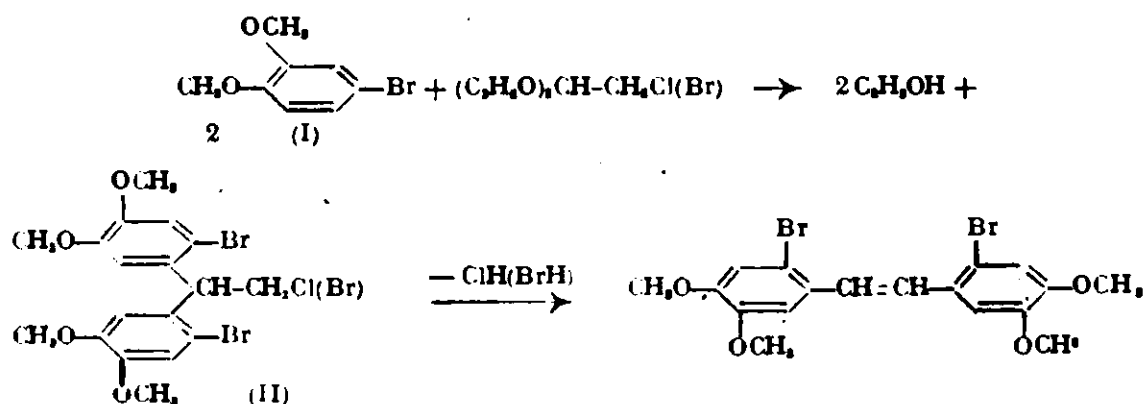
Présidence de M. BRUS, Président.

A l'ouverture de la séance, M. le Président se réjouit du retour de la paix, exalte les héros tombés pour la défense de la Patrie et invite les Sociétaires à un travail acharné pour que la France retrouve spirituellement et économiquement la place prééminente que son passé lui commande de conserver.

Les communications suivantes sont entendues :

Préparation et propriétés du dibromo-2,2'-tétraméthoxy-4,5,4',5'-stilbène,
par MM. R. QUELET et M. ANGLADE.

En vue d'étudier la possibilité de sa transformation en tétraméthoxy phénanthrène, les auteurs ont préparé le dibromo-2,2' tétraméthoxy-4,5,4',5' stilbène en utilisant les réactions suivantes :



α,α bis (bromo-2 diméthoxy-4.5 phényl) β -chloroéthane (II) ($C_{15}H_{13}O_2ClBr_2$). — Ce composé s'obtient en condensant le bromo-4 vératrol avec le chloracétal en présence d'acide sulfurique en solution acétique : aiguilles (alcool), F. 126°.

Oxydé par le permanganate ou par les réactifs chromiques, il donne des résines. Traité par le nitrate de cuivre en solution hydro-acétique, il fournit un produit inattendu : l'aldéhyde bromo-5 vératrique, F. 148°.

α,α bis(bromo-2 diméthoxy-4.5 phényl) β -bromoéthane ($C_{15}H_{13}O_2Br_3$) a été obtenu avec un rendement de 90 0/0 en remplaçant, dans la préparation précédente, le chloracétal par le bromacétal, F. 128°.

Dibromo-2.2' tétraméthoxy-4.5.4'.5'-stilbène (III) ($C_{18}H_{15}O_4Br_2$). — Chauffé pendant 15 heures sur la pyridine à 180°-200°, le chlorure II subit une déchlorhydratation et une transposition et donne le stilbène correspondant avec un rendement de 10 0/0 aiguilles (acide acétique), F. 206°, par ozonolyse, donne uniquement l'aldéhyde bromo-5 vératrique, F. 148°).

Le rendement est meilleur et atteint 50 0/0 en chauffant pendant 48 heures à 200°, en présence de diméthylaniline.

Aucun procédé de déchlorhydratation n'a permis d'obtenir l'éthylénique disymétrique.

Le dibromo-2.2' tétraméthoxy-4.4' stilbène s'obtient plus facilement en utilisant comme produit intermédiaire le bromure correspondant à la formule II. Le rendement atteint 70 0/0 après un chauffage de 8 heures à 180° sur la pyridine.

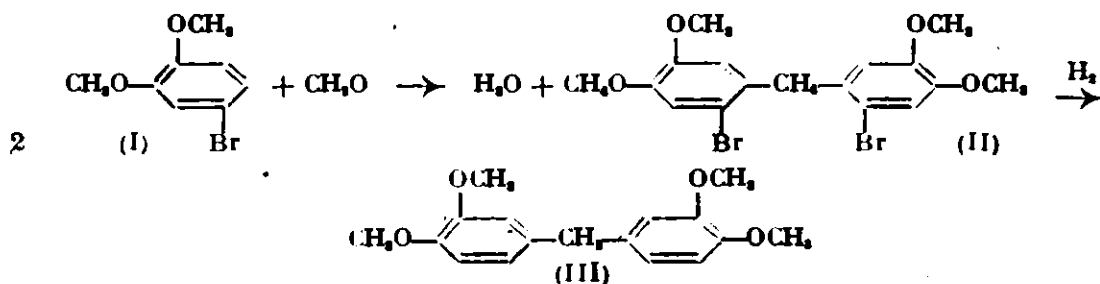
Mais, pas plus qu'après le chlorure, il n'a pas été possible d'isoler l'éthylénique disymétrique.

À partir du dibromo-tétraméthoxy-stilbène ainsi préparé, les auteurs ont cherché à provoquer une débromuration et une cyclisation conduisant au tétra-méthoxy-phénanthrène. Tous les essais effectués ont été négatifs.

Préparation du tétraméthoxy-3.4.3'.4'-diphénylméthane,
par MM. R. QUELET et M. ANGLADE.

Ce composé ne peut être obtenu dans de bonnes conditions par condensation directe du viratrol avec le méthanol. Il se forme, mais en très faible proportion, dans la chlorométhylation du vératrol, le produit principal étant constitué par du tétraméthoxy-2.3.6.7-dihydro-9.10 anthracène (1).

Les auteurs ont pu le préparer avec un excellent rendement en utilisant la voie suivante :



Le dibromo-2.2' tétraméthoxy-4.5.4'.5' diphénylméthane (II) $C_{18}H_{15}O_4Br_2$, s'obtient avec un rendement de 90 0/0 en abandonnant pendant 48 heures, à la température ordinaire, le mélange :

Bromoveratrol	43 g
Trioxyméthylène	3 g
Acide sulfurique à 66°	20 g
Acide acétique	30 g

Après traitement à l'eau et cristallisation dans l'alcool, on isole le produit, F. 99°-100°.

La débromuration s'effectue avec un rendement de 70 0/0 en réduisant par l'hydrogène sous une pression de 120 kg à 70° sur nickel de Raney en présence de potasse, F. 70°.

(1) CARRÉ et LIBERMANN, C. R., 1934, 199, 791.
743 à 744

Activation du nickel de Raney par la soude,
par M. Marcel PATY.

MM. DELÉPINE et HOREAU (Bull. Soc. Chim. (5), 1937, 4, 31) avaient signalé que l'hydrogénation des aldéhydes et des cétones était facilitée en ajoutant de

faibles quantités de soude à du nickel de Raney préalablement platiné. Mai-même (Thèse Paris 1940, p. 71) j'avais indiqué que la vitesse d'hydrogénation du nitrile bromo-5 méthoxy-2 phénylacétique était nettement accrue par la présence de soude, mais alors l'hydrogénation de la liaison $C \equiv N$ est accompagnée de déshydrogénation, et l'on obtient un mélange d'amines primaire et secondaire sans brome.

Recherchant si cette activation était générale, j'ai étudié le rôle de l'addition de soude au nickel de Raney dans le cas de l'hydrogénation des corps suivants :

Un nitrile, le cyanure de benzyle;

Deux composés à liaison éthylénique, le triméthyléthylène et l'anéthol;

Un composé à liaison acétylénique, l'heptène vrai.

Les conclusions de cette étude sont les suivantes :

1° Pour le cyanure de benzyle, ainsi que pour les composés éthyléniques, la vitesse d'hydrogénation est nettement accrue par addition d'une faible quantité de soude. Mais, si l'on dépasse une certaine proportion d'alcali (qui semble liée à l'âge du catalyseur), la fixation d'hydrogène est au contraire ralentie;

2° Pour l'heptène, les résultats ont été tout à fait inattendus. Alors que la courbe donnant la vitesse d'absorption de l'hydrogène en fonction du volume absorbé présente deux maxima, ainsi que l'avait déjà montré M. G. DUPONT (*Bull. Soc. Chim.* (5), 1936, 3, 1030), l'addition de soude à la solution alcoolique du carbure a pour effet de supprimer le premier maximum, et de le remplacer par un palier d'autant plus long et d'autant moins fort que la proportion de soude est plus grande. La valeur du deuxième maximum n'est pas modifiée, sa largeur semble simplement accrue. L'explication de ce fait est l'objet de recherches en cours.

Pour expliquer le rôle activateur de la soude, on est conduit à admettre que celle-ci produit une libération de nouveaux centres actifs du catalyseur soit par destruction d'une petite portion de l'alliage Al-Ni restant inattaqué, soit par dissolution d'une fraction de l'oxyde d'aluminium subsistant dans le catalyseur, et qui forme des plages non métalliques dont la surface se trouve ainsi réduite. Si l'on dépasse une certaine proportion de soude, l'alumine ou l'aluminate formé enrobe plus de centres actifs qu'il n'y en a de libérés, d'où la diminution d'activité du catalyseur.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 97. — Réduction de certaines amides et amides substituées. (Sur la question de l'électroréduction du groupement peptide dans les composés cycliques et à chaîne ouverte); par MM. N. GAVRILOV, A. W. KOPÉRINA et M. KLUTCHAROVA (24.2.39).

1. La liaison CO-NH des amides, des amides substituées et des dérivés acylés ou des peptides des aminoacides peut être hydrogénée à la cathode seulement dans le cas d'une configuration particulière de la molécule quant à la place de cette liaison.

2. Les acyles aromatiques des amoniacides ou les amines aromatiques ne peuvent être réduites que lorsque le noyau aromatique est lié au groupe CO de l'amide. La méthyl et la diméthylamide de l'acide phénylacétique, ainsi que la phényl-acétyl-pipérazine font exception : le groupe pipérazine joue évidemment le même rôle que le groupe diméthylamine.

3. Les amides des acides aliphatiques ne sont pas réduites en régie générale, mais l'introduction des groupes méthyle ou phényle à l'azote de l'amide chez les acides formique et acétique permet la réduction de ces composés.

4. Il n'y a pas lieu de supposer qu'il se produit une réduction des polypeptides et des liaisons peptides dans les chaînes ouvertes des molécules protéiques.

5. La dicétopipérazine est réduite sur une cathode en plomb jusqu'à la pipérazine.

La réduction des dicétopipérazines à la cathode a été effectuée pour la première fois par G. Heimrod (1). Les di et les polypeptides ne sont pas hydrogénés dans ces conditions. Il a été montré par Tafel (2) et Kindler (3) que la réduction d'un groupe amide et d'un groupe amide substitué se produisait d'une manière toute particulière.

Cette différence de comportement des groupes cyclo-peptides et polypeptides (à chaîne ouverte) pendant une électroréduction nous a permis d'essayer la mise au point d'une méthode d'évaluation des formes cycliques dans les protéines natives d'après la quantité d'hydrogène absorbé.

Malgré les belles études de Tafel et de Kindler il restait encore beaucoup de points obscurs dans le mécanisme de la réduction des groupes CO-NH. Cela nous obligea de commencer l'élaboration de notre méthode par l'étude de l'électroréduction de certaines amides substituées, d'aminoacides acylés, etc.

Selon Kindler les amides des acides aliphatiques et à fonctions mixtes, gras-aromatiques, ne peuvent être réduites par le courant électrique, tandis que la benzamide et ses dérivés (amines benzoylées) se laissent facilement réduire sur une cathode en plomb sous une densité de courant relativement élevée. Cependant l'introduction de groupes méthyles à l'azote dans l'acide phénylacétique change son caractère; car tandis que l'amide de ce dernier ne peut être réduit dans les conditions données les amides des acides méthyl et diméthylacétique se laissent hydrogéner.

Nous avons répété et complété les essais de Kindler sur un assez grand nombre de composés et nous avons pu en tirer la conclusion que la réduction se produit directement sur le groupe carbonyle. Ordinairement il n'y a pas de réduction lorsque le composé peut être énolisé. Il semble que l'hydrogénation est empêchée par formation d'une liaison double entre deux carbones ainsi qu'entre carbone et azote (tautomérie cétimine).

Le groupe carbonyle peut fixer directement et entièrement de l'hydrogène tout en transférant son oxygène à une molécule d'hydrogène. La possibilité d'une telle réaction dépend des radicaux attachés à l'azote, de même que des groupes reliés au carbonyle. Nous avons effectué nos essais de réduction avec les composés suivants :

1. $C_6H_5CO NH_2$, benzamide, réduction jusqu'à l'amine de 95 0/0.
2. $C_6H_5CH_2CONH_2$, amide de l'acide phénylacétique, n'est pas réduit.
3. $C_6H_5CO NH CH_3$, N-méthyl-benzamide, réduction de 99,25 0/0.
4. $C_6H_5CON(CH_3)_2$, N-diméthyl-benzamide, réduction de 100 0/0.
5. $C_6H_5CH_2CO NHCH_3$, N-méthylamide de l'acide phénylacétique, réduction de 40,2 0/0.
6. $C_6H_5CH_2CO N(CH_3)_2$, N-diméthylamide de l'acide phénylacétique, réduction de 100 0/0.
7. $C_6H_5CO N(C_6H_5)_2$, N-diphénylbenzamide, réduction de 100 0/0.
8. $C_6H_5CH_2CO NH (C_6H_5)_2$, N-phénylamide de l'acide phénylacétique n'est pas réduit.
9. $C_6H_5CH_2CON (C_6H_5)_2$, N-diphénylamide de l'acide phénylacétique n'est pas réduit.
10. $C_6H_5CH_2CON < \begin{smallmatrix} CH_2-CH_2 \\ | \quad | \\ CH_2-CH_2 \end{smallmatrix} > CH_2$, pipéridine de l'acide phénylacétique réduction de 100 0/0.
11. $HCONH_2$, formamide, n'est pas réduite.
12. $CH_3CO NH_2$, acétamide, n'est pas réduite.
13. $HCON (CH_3)_2$, N-diméthyl-formamide, réduction de 52,7 0/0.

14. $\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$, N-diméthyl-acétamide, n'est pas réduite.
15. $\text{HCON}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, N-diphényl-formamide, réduction de 55,8 0/0.
16. $\text{CH}_3\text{CON}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, N-diphényl-acétamide, réduction de 66 0/0.
17. $\text{CH}_3\text{CONH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, N-phényl-acétamide, réduction de 55 0/0.
18. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CON}(\text{CH}_3)_2$, N-diméthylamide de l'acide propionique, n'est pas réduite.
19. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CON}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, N-diphénylamide de l'acide propionique, n'est pas réduite.
20. $(\text{CH}_3)_2\text{CHCON}(\text{CH}_3)_2$, N-diméthylamide de l'acide isobutyrique, n'est pas réduite.
21. $\text{CH}_3\text{CHCON}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, N-diphénylamide de l'acide isobutyrique, n'est pas réduite.
22. $(\text{CH}_3)_2\text{CHCON}(\text{CH}_3)_2$, N-diméthylamide de l'acide triméthylacétique, n'est pas réduite.
23. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCH}_2\text{COOH}$, benzoyl-glycine (acide hippurique), réduction de 100 0/0.
24. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{COOH}$, acide phénacéturique n'est pas réduite.
25. $\text{CH}_3\text{CON}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{COOH}$, acéto (N-phényl)-glycine n'est pas réduite.
26. $\text{CH}_3\text{CONHCH}_2\text{COOH}$, acétyl-glycine, n'est pas réduite.
27. $(\text{CH}_3)_2\text{CHCONHCH}_2\text{COOH}$, diméthyl-acétylglycine, n'est pas réduite.
28. $(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{CONHCH}_2\text{COOH}$, triméthyl-acétylglycine, n'est pas réduite.
29. $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{COOH}$, glycyl-glycine, n'est pas réduite.
30. $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$, glycyl-alanine, n'est pas réduite.

En étudiant cette liste on constate que les amides des acides aromatiques peuvent être réduites par un courant électrique seulement quand le groupe phényle est immédiatement lié au carbonyle de l'amide. Si le phényle se trouve séparé du carbonyle par un carbone la réduction n'a pas lieu. Nous avons pu confirmer l'influence observée par Kindler qu'exercent les groupes méthylés sur l'amide de l'acide phénylacétique. La pipéridine joue le même rôle. Dans les deux cas la substitution de l'hydrogène du groupe amide par du méthyle donne à l'amide de l'acide phénylacétique irréductible lui-même la faculté d'être réduit à 40 0/0. Le remplacement de deux hydrogènes par deux groupes méthyles ou par de la pipéridine provoque une réduction complète.

En règle générale les amides des acides gras ne sont pas réduites mais l'introduction de radicaux méthyles ou même phényles à la place d'un seul hydrogène à l'azote facilite essentiellement la réduction. Ceci n'a de valeur que pour les acides acétique et formique, car les amides de l'acide propionique substituées même par le phényle ou le méthyle ne subissent pas de réduction.

Parmi les acides aminés acylés, seul l'acide hippurique peut être réduit. Une substitution de l'hydrogène à l'azote d'une liaison peptide par du phényl n'influence pas la réduction.

Il faut noter la différence de caractère de la réduction des composés de la série aliphatique et aromatique. Pendant que les amides des acides aromatiques et leurs dérivés substitués possèdent une haute constante de réduction (*) et livrent des valeurs d'absorption d'hydrogène théoriques, les amides des acides aliphatiques ont une constante plus basse et ne se laissent réduire que jusqu'à 50-60 0/0. Nous expliquons ce phénomène par une plus grande facilité de saponification des amides aliphatiques. Par exemple, le rendement en amine d'après l'hydrogène est fortement influencé par le procédé de dissolution de l'acétanilide dans le dissolvant de la cathode et la température durant la réduction; l'abaissement du rendement est en rapport direct avec l'augmentation d'acide acétique provoquée par l'hydrolyse. La capacité relativement faible des dicétopipérazines à être réduite dépend probablement aussi de l'hydrolyse s'effectuant dans la solution acide à la cathode.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Méthodes.

Une partie des amides déjà connues a été préparée selon les méthodes de la littérature originale. Les nouveaux composés ont été obtenus d'après les méthodes employées pour la synthèse de composés analogues connus. Nous indiquons leurs constantes après leurs descriptions. La cathode de plomb pour l'électroréduction était traitée selon Tafel (4), et préparée à neuf pour chaque essai. L'anode était aussi en plomb pur. L'une et l'autre avaient une surface égale à $4 \times 6 \text{ cm}^2$. La réduction était effectuée dans une cellule poreuse, hermétiquement fermée qui renfermait, sauf la cathode un réfrigérant et un thermomètre pour régler la température.

On jugeait du degré de la réduction d'après la quantité d'hydrogène dégagé pendant l'électrolyse. L'intensité du courant était ajustée dans tous les essais à 9 A et avant chaque expérience un essai témoin était effectué dans les mêmes conditions mais sans la substance étudiée pour déterminer la quantité d'hydrogène dégagé en cm-min. Puis on introduisait la substance dans la cellule; les évaluations de l'hydrogène dégagé étaient faites toutes les 5 minutes. La différence entre la quantité d'hydrogène libéré sans substance et après l'introduction de celle-ci servait à déterminer la quantité d'hydrogène utilisé par la réduction et à calculer toute la cinétique du processus (*).

(*) A.-W. KOPÉRINA, Vitesses de réduction de quelques amides et leurs dérivés.

(**) A.-W. KOPÉRINA, Expériences non publiées.

Nous avons employé pour chaque essai exactement 0,01 mol. de substance. La solution anodique consistait en acide sulfurique à 20 0/0. La solution de la substance étudiée se trouvait à la cathode dans un mélange de 40 cm³ d'eau, de 30 cm³ d'alcool et de 5 cm³ d'acide sulfurique concentré (en tout 75 cm³ pour 0,01 mol. de substance).

Pour des substances difficilement solubles, nous avons employé dans des cas particuliers, de plus grandes quantités d'alcool ou d'eau et même parfois il a fallu effectuer la réduction en milieu d'acide acétique (par exemple pour le N-diphényl-benzamide). La composition de la liqueur à la cathode a été fixée presque dans tous les cas par expérience. Les autres conditions ne variaient pas. Intensité du courant — 9 A, ce qui donne pour une surface d'électrode $24 \times 2 = 48$ cm² une densité de 0,187 A/cm². Température de la réduction voisine de 40°. La réduction était continuée jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'absorption d'hydrogène dans la cellule. En moyenne, la réduction de 0,01 mol. demandait près de 2 heures.

Après la réduction nous avons isolé dans la plupart des cas les produits de réaction de la liqueur cathodique ou, si la substance n'était pas réduite, l'amide initiale. Tous les essais étaient répétés deux fois.

Réduction des amides des acides aromatiques.

1. *Benzamide*. Obtenue selon Henle (5); F. — 128°. 1,21 g de la substance étaient hydrogénés dans une solution de 40 cm³ d'eau, 30 cm³ d'alcool et 5 cm³ d'acide sulfurique. Absorption d'hydrogène — 423,1 cm³ (théorie — 448 cm³); réduction de 94,4 0/0. Nous avons réduit en tout 9,68 g de benzamide. La solution acide provenant de la cathode a été évaporée dans le vide jusqu'à un petit volume et l'alcool benzylique ainsi que la benzamide inchangée ont été extraits par de l'éther dans un extracteur. Après distillation de l'éther il est resté 0,9 g ou 9,3 0/0 de substance solide. La solution épuisée par l'éther a été alcalinisée et l'amine entraînée par la vapeur d'eau dans de l'acide. La solution neutralisée a été concentrée jusqu'à petit volume, alcalinisée et épuisée de nouveau avec de l'éther. Après dessiccation et distillation de l'éther, la substance extraite a été soumise à la distillation. La principale partie passa entre 183°-185° (pour la benzylamine Eb.: 194°). Rendement — 6,05 g de benzylamine ou 70,7 0/0 de la théorie.

2. *L'amide de l'acide phénylacétique* a été préparée en faisant passer un courant d'ammoniac sec dans une solution étherée du chlorure d'acide phénylacétique. Après recristallisation dans l'alcool F. — 158°. Tous les essais de réduction dans les dissolvants différents n'ont pas eu de succès. L'hydrogène n'était pas absorbé. L'amide a été isolée de la solution cathodique sans changement.

3. *La N-méthyl-benzamide* (6) a été obtenue par réaction entre la méthylamine et le chlorure de benzoyle en solution étherée. Recristallisation dans l'alcool, F. 82°. Réduction dans une solution cathodique de composition normale.

La réduction de 0,01 mol. exigea 444,7 cm³ d'hydrogène ou 99,25 0/0 de la théorie. L'amine n'a pas été isolée.

4. *N-diméthyl-benzamide*, obtenue par réaction entre la diméthyl-amine et le chlorure de benzoyle en solution d'éther (7). Après une cristallisation dans l'alcool F. — 42°. La réduction de 0,01 mol. exigea 450 cm³ d'hydrogène (100 0/0). L'amine n'a pas été isolée.

5. *N-méthylamide de l'acide phénylacétique* a été obtenue selon Taverne (8) par action de méthylamine sur une solution de chlorure d'acide phénylacétique dans de l'éther. Après recristallisation dans le benzène F. 58°. La solution cathodique était composée de 5 cm³ d'acide sulfurique dans 60 cm³ d'alcool à 50 0/0. Absorption d'hydrogène pour 0,01 mol. de substance 180 cm³ ou 40,10 0/0 de la théorie. Les produits de réaction n'ont pas été étudiés.

6. *N-diméthylamide de l'acide phénylacétique* a été obtenue par action de diméthylamine sur une solution de chlorure d'acide phénylacétique dans de l'éther (8). Après recristallisation dans l'éther de pétrole. F. 43°,5. La réduction de 0,01 mol. de substance dans une solution cathodique ordinaire a exigé 435,5 cm³ ou 97-14 0/0 d'hydrogène.

7. *N-diphényl-benzamide* a été obtenue selon Hofmann (9) par action de diphénylamine sur une solution de chlorure de benzoyle dans de l'éther sec. Recristallisation dans l'alcool. F. 182°. Réduction dans de l'acide acétique. 0,01 mol. (2,73 g) de substance ont été dissous dans 60 cm³ d'acide acétique et additionnés de 10 cm³ d'alcool et 5 cm³ d'acide sulfurique. Il a été consommé pendant la réduction 443 cm³ d'hydrogène ou 100 0/0 de la théorie. Les produits d'hydrogénation n'ont pas été isolés.

8. *L'anilide de l'acide phénylacétique* a été obtenue par action de l'aniline sur le chlorure de l'acide phénylacétique dans une solution d'éther. Recristallisation dans l'eau. F. 117°. On n'a pas pu noter de consommation d'hydrogène pendant

les essais de réduction dans de différents dissolvants (alcool, eau, acide acétique). Après les essais, l'amide était isolée des solutions à l'état inchangé.

9. *N*-diphénylamide de l'acide phénylacétique, obtenue par action de la diphénylamine sur le chlorure de l'acide phénylacétique dans de l'éther. Cristallisation dans l'eau, F. 74° (11).

Cette amide se comportait pendant la réduction de la même façon que l'anilide de l'acide phénylacétique. Elle a été isolée inchangée après la réaction terminée.

10. *Phénylacétylpipérazine*, obtenue par action du chlorure d'acide acétique sur une solution étherée de pipérazine en présence de bicarbonate de sodium. Après la fin de la réaction la solution était filtrée et le résidu sur le filtre, formé par l'excès de soude et du chlorure de sodium, était lavé avec de l'éther sec. Après avoir chassé l'éther on distillait la solution deux fois dans le vide. On a recueilli la fraction passant entre 190° et 191° sous 17 mm. de pression.

La réduction de 0,01 mol. de cette amide dans le dissolvant habituel exigea 426 cm³ ou 95,1 0/0 d'hydrogène. Les produits de réduction n'ont pas été étudiés.

II. Amides et amines substituées des acides gras.

11. *Formamide* (Kahlbaum). Distillation sous 30 mm.; on a recueilli la fraction 125°-126°. Il n'y avait pas de réduction ni dans l'alcool à différente concentration, ni dans l'acide acétique.

12. *Acétamide* (Kahlbaum). F. 82°. Ne subit pas de réduction.

13. *N*-diméthyl-formamide, obtenue par distillation d'un mélange de formiate de potassium avec du chlorhydrate de diméthylamine sec (12). Le produit brut a été distillé et la fraction passant à 153°-154° sous 757 mm. de pression recueillie. Dosage de l'azote selon Kjeldahl, 19,3 0/0. Théorie, 19,2 0/0. La réduction a été effectuée dans le dissolvant ordinaire; consommation d'hydrogène, 237 cm³ ou 53 0/0 de la théorie. Les produits de réaction n'ont pas été étudiés.

14. *N*-diméthylacétamide, obtenue par action du chlorure d'acétyle sur la diméthylamine en solution étherée anhydre en refroidissant fortement. La solution étherée a été séparée du chlorhydrate de la diméthylamine par filtration et, après départ de l'éther, soumise à une distillation. On a recueilli une fraction avec Eb.: 185°-186° sous 752 mm. (13). Azote selon Kjeldahl, 16,24 0/0, théorie, 16,09 0/0. On n'a pas pu hydrogéner cette amide sur la cathode dans les dissolvants employés.

15. *N*-diphényl-formamide, obtenue par échauffement de la diphénylamine avec l'acide formique jusqu'à 120°-160° (14). Recristallisation de l'amide dans l'alcool, F. 73°-74°. Réduction dans une solution de 60 cm³ d'alcool, 10 cm³ d'eau et 5 cm³ d'acide sulfurique. Absorption de 250 cm³ d'hydrogène ou 55,8 0/0 de la théorie. La solution cathodique diluée par de l'eau a déposé une huile qui a été dissoute et épuisée par de l'éther. La solution étherée séchée sur la potasse, filtrée et séparée de l'éther a été distillée à 292°-297° sous 738 mm. de pression. Point d'ébullition indiqué dans la littérature pour la diphénylamine, 296°,5 (15).

16. *N*-diphényl-acétamide a été obtenue par échauffement de diphénylamine et d'anhydride acétique dans du xylène (16).

Après refroidissement de la solution on a recristallisé les cristaux déposés dans le xylène. F. 102°-103°. La réduction a été produite dans le dissolvant ordinaire de la cathode car la substance n'est pas soluble dans l'eau; par contre, la solution alcoolique ne se laisse presque pas réduire. La consommation d'hydrogène a atteint 150 cm³ pour 0,01 mol. ou 33,5 0/0 de la théorie. Les produits d'hydrogénation n'ont pas été isolés, mais la solution cathodique étendue par l'eau a déposé une certaine quantité de diphényl-acétamide restée intacte pendant la réaction, F. 102°.

17. *Acétanilide*, produit du commerce, F. 113°-114°. La réduction a été effectuée en solution aqueuse (71 cm³ d'eau + 5 cm³ d'acide sulfurique). En présence d'alcool la réduction ne progresse presque pas; dans le dissolvant ordinaire employé par nous elle est à peine remarquable. L'absorption d'hydrogène varie entre 33,5 et 72,6 0/0 selon le mode de dissolution de l'amide (avec ou sans échauffement) et selon la température de réduction. Nous avons trouvé dans la liqueur de la cathode après la réduction l'acide acétique en quantité inversement proportionnelle à la quantité de substance hydrogénée selon les valeurs d'hydrogène absorbé. Par exemple quand l'absorption d'hydrogène atteignait 70 0/0 de la théorie, le déboulement de l'amide était 30 0/0 d'après l'acide acétique formé. Une absorption de 35,3 0/0 d'hydrogène correspondait à une hydrolyse de 64,5 0/0 d'après l'acide acétique. C'est donc l'hydrolyse de l'acétanilide qui réduit les rendements en amine. On n'a pas trouvé d'alcool éthylique dans les produits de réduction.

18. *N*-diméthyl-propionylamide, obtenue par action de diméthylamine sur le chlorure de l'acide propionique. Il faut refroidir fortement pendant la réaction 0,2 mol. de diméthylamine (9 g) refroidie à — 60° ont été dissous dans 100 cm³ d'éther anhydre froid. Cette solution a été versée en remuant fortement dans une solution étherée de chlorure d'acide propionique (0,1 mol. ou 9,2 g dans 400 cm³

d'éther anhydre) refroidi à 10°. Le chlorhydrate de diméthylamine précipité a été essoré, l'éther chassé du filtrat et le liquide restant distillé. Presque tout passe entre 171°-175°. Rendement presque théorique. Le liquide a été distillé encore une fois avec une colonne de rectification et la fraction avec Eb_{75} : 174°5-175°8.

Analyse. — Trouvé : C 59,11; H 11,15; calculé : C 59,4, H 10,89. N selon Kjeldahl, trouvé : N 13,61, calculé : 13,86.

Cette amide n'a pas pu être hydrogénée à la cathode.

19. *N-diphényl-propionylamide*, obtenue par action du chlorure d'acide propionique sur la diphénylamine dans le benzène sec. 9 g de chlorure d'acide propionique et 17 g de diphénylamine ont été dissous dans 100 cm³ de benzène sec, le dissolvant a été chassé jusqu'à un volume de 50 cm³ et le mélange obtenu refroidi. Après 2-3 jours il se forme dans la solution de grands cristaux transparents. On recristallise la substance dans l'alcool, F. 64° (dans la littérature, 58°) (17).

Analyse. — Trouvé : C 79,35, H 6,95; calculé : C 80,0; H 6,67. Azote selon Kjeldahl, 6,21, théorie 6,22.

Après la réduction on a pu isoler l'amide de la solution cathodique sans changement avec F. 64°. Il n'y avait pas eu d'absorption d'hydrogène.

20. *N-diméthyl-isobutyryl-amide*, obtenue par action de diméthylamine (0,2 mol.) sur le chlorure d'acide isobutyrique (0,1 mol.) dans l'éther anhydre refroidi à 10°. On chasse l'éther et distille le reste. p. Eb_7 : 175°-176°.

Analyse. — Trouvé : C 62,46; H 11,49; calculé : C 62,60; H 11,39. Azote selon Kjeldahl, trouvé : 12,04; calculé : 12,10.

L'amide n'a pas pu être réduite à la cathode.

21. *N-diphényl-isobutyryl-amide*. On mélange 0,1 mol. de chlorure d'acide isobutyrique dans 100 cm³ de toluène anhydre avec une solution de 0,1 mol. de diphénylamine dans 100 cm³ de toluène. On concentre la solution jusqu'à un volume de 100 cm³ et on le laisse refroidir. Il se forme de petits cristaux transparents. On recristallise la substance dans l'alcool, F. 90°.

Analyse. — Trouvé : C 80,03; H 7,48; calculé : C 80,38; H 7,11. Azote selon Kjeldahl, trouvé : 5,59; calculé : 5,85. L'amide, n'a pas pu être réduite.

22. *N-diméthyl-triméthyl-acétamide*, obtenue par action de diméthylamine sur le chlorure d'acide triméthylacétique. La réaction a été effectuée dans l'éther anhydre fortement refroidi, comme il a été décrit plus haut pour la préparation de substances analogues (voir diméthyl-propionylamide). Après élimination de l'éther, le liquide restant a passé entièrement entre 180°-181°. Après une seconde distillation avec une colonne de rectification on a recueilli la fraction avec Eb_{75} : 186°6.

Analyse. — Trouvé : C 65,31; H 11,94; calculé : C 65,11; H 11,63. Azote selon Kjeldahl, trouvé : C 10,67; H 10,85.

L'amide n'est pas réduite à la cathode.

III. Aminoacides et leurs dérivés acylés et polypeptides.

23. *Acide hippurique*, obtenu selon J. Baum (18). Après recristallisation dans l'eau F. 128°.

0,01 mol. d'acide hippurique a été réduit dans une solution de 40 cm³ d'eau, 30 cm³ d'alcool et 7 cm³ d'acide sulfurique. L'absorption d'hydrogène a atteint 443 cm³ ou 100 0/0 et 7 cm³ d'acide sulfurique. L'absorption d'hydrogène a atteint 443 cm³ ou 100 0/0 de la théorie. Après la réduction de 10,8 g d'acide hippurique l'alcool a été éliminé de la solution cathodique sous pression réduite. Le reste de l'acide hippurique et l'alcool benzylique ont été extraits de la solution par de l'éther pendant 12 heures. Après l'extraction le volume du liquide a été ajusté à 1 litre et l'acide sulfurique précipité par une quantité théorique de chlorure de baryum en solution. Le sulfate de baryum a été éliminé par filtration et lavé plusieurs fois par de l'alcool chaud et par de l'eau. Le filtrat et les eaux de lavage ont été concentrés dans le vide jusqu'à un petit volume, un nouveau précipité a été filtré et lavé et le filtrat évaporé dans le vide à sec. Le dépôt cristallin obtenu a été recristallisé deux fois. Rendement en chlorhydrate de benzylglycine, 10,38 g, 86 0/0. F. 215° (19). Azote total selon Kjeldahl, 6,99 0/0; théorie, 6,94 0/0.

24. *Acide phénacéturique*, obtenu selon Hotter (20) à partir du chlorure d'acide phénylacétique et de glycine par un procédé analogue à la synthèse de l'acide

hippurique. Recristallisation dans l'alcool, F. 146°. Azote selon Kjeldahl, 7,18 0/0; théorie, 7,25 0/0.

On ne note pas d'absorption d'hydrogène pendant l'essai de réduction. L'acide est isolé de la solution cathodique sans changement. Il fond après recristallisation à 146°.

25 *Acide phénylacéturique*, obtenu selon la méthode décrite par Hansdörfer (21) en chauffant un mélange d'aniline d'acide chloracétique et d'acétate de sodium anhydre. Après recristallisations répétées dans l'eau, la substance obtenue fondait à 195°.

Il n'y a pas d'absorption d'hydrogène pendant la réduction dans les différents solvants. L'acide a été isolé de la solution cathodique sans changement. F. 195°.

26. *Acétylglycine*, obtenue par la méthode commune pour la préparation des aminoacides acétylés, proposée par Knopp et Blanco (22). Rendement, 73 0/0. Après recristallisation, F. 206°.

On n'a pas réussi à réduire l'acétyl glycine à la cathode. La substance a été isolée sans changement de la solution cathodique, F. 206°.

27. *Diméthyl-acétyl-glycine*, obtenue par nous pour la première fois. On ajoute à 1 g de glycérine et 30 g de potasse anhydre dans 100 cm³ d'éther anhydre placés dans un ballon muni d'une ampoule à robinet et d'un réfrigérant ascendant, 15 g de chlorure d'acide isobutyrique. On chauffe pendant 2 heures jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement de bulles de CO₂. Après élimination de l'éther on dissout la masse sèche dans de l'eau, acidule avec de l'acide chlorhydrique et épuise la solution aqueuse avec de l'éther pendant 30-35 heures. On chasse l'éther et on recristallise les cristaux blancs dans du chloroforme chaud, F. 103°-104°. La substance est facilement soluble dans l'eau, l'alcool, le chloroforme chaud, peu soluble dans l'éther et insoluble dans le benzène.

Analyse. — Trouvé : C 49,47; F 9,27; calculé C 49,66; H 9,55. Azote selon Kjeldahl, trouvé : 9,66; calculé : 9,66.

On n'a pas réussi à réduire la diméthyl-glycine. La substance a été isolée de la solution cathodique sans changement.

28. *La triméthyl-acétyl-glycine* a été obtenue par nous pour la première fois. On ajoute goutte à goutte à un mélange de 11 g de glycine et 30 g de potasse anhydre dans 110 cm³ d'éther se trouvant dans un ballon muni d'une ampoule à robinet et d'un réfrigérant ascendant une solution de 15 g de chlorure d'acide triméthyl-acétique. On chauffe le mélange jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement de bulles de CO₂, on chasse l'éther, dissout le résidu sec dans de l'eau et acidule légèrement avec de l'acide chlorhydrique. La triméthyl-acétylglycine est extraite de la solution aqueuse par de l'éther dans un extracteur. On chasse l'éther et recristallise les cristaux restés dans le ballon dans le chloroforme, rendement 23 0/0; F. 134°-135°. La triméthyl-acétylglycine est facilement soluble dans l'eau, l'alcool et le chloroforme chaud, peu soluble dans l'éther et insoluble dans le toluène.

Dosage (selon Libicht). — Trouvé : C 52,36; H 8,36; calculé : C 52,93; H 8,36. Azote selon Kjeldahl, trouvé : 8,32; calculé : 8,80.

On n'a pas réussi à réduire cette substance dans des conditions diverses. La triméthylacétyl-glycine a toujours été isolée de la solution cathodique sans changement.

29. *Glucyl-glycine*, obtenue selon Fischer (23). Il n'y avait pas d'absorption d'hydrogène pendant l'électroréduction, la substance n'était pas réduite.

30. *Glycyl-alanine*, obtenue selon Fischer (24). On n'a pas réussi à réduire ce peptide à la cathode.

31. *Dicétopipérazine*, obtenue selon Fischer (23). Il y a une absorption marquée d'hydrogène pendant la réduction de cette substance dans un mélange de 70 cm³ d'eau et 6 cm³ d'acide sulfurique. Les meilleurs résultats ont donné une consommation de 358 cm³ d'hydrogène pour 0,01 mol. de dicétopipérazine ou 40 0/0 de la théorie.

Après réduction la solution cathodique a été neutralisée avec de l'alcali à 10 0/0, additionnée de 5 g de MgO et l'ammoniac a été chassé selon Longi. On a trouvé 10 0/0 d'azote ammoniacal (de l'azote total). Après avoir chassé l'ammoniac on a ajouté dans la solution 10 cm³ de HONa à 30 0/0 et entraîné la pipérazine par un courant de vapeur. Cette opération a duré 40 heures. Le distillat (près de 8 litres) a été évaporé à sec sur un bain-marie. La substance cristalline déposée pendant l'évaporation a été lavée plusieurs fois à l'alcool chaud et recristallisée dans l'alcool dilué. Les cristaux obtenus donnent toutes les réactions caractéristiques pour le chlorhydrate de pipérazine. On a préparé le chloroplatinate et déterminé sa teneur en platine après l'avoir séché. Trouvé Pt 0/0 99,46; calculé 89,35.

(1) C. HEIMROD, *Ber.*, 1914, 47, 388. — (2) TAFEL, *Ber.*, 1901, 34, 1181; 1901, 34, 258. — (3) KINDLER, *Ber.*, 1927, 60, 389. — (4) TAFEL. — (5) HENLE, *Antell. chem. Prakt.*, S. 83. — (6) VAN BOMBOURG, *R.*, 1885, 4, 388. — (7) TAVERNE, *R.*, 1897, 16, 34. — (8) A., 1864, 132, 166. — (9) BISCHOFF et WALDEN, *A.*, 1894, 879, 125. — (10) HAUSKNECHT, *Ber.*, 1889, 22, 824. — (11) VERLEY, *Bull.* (3), 1893, 9, 692. — (12) TRANCHIMONT, *B.*, 1883, 8, 332. — (13) WILLM et GIRARD, *Ber.*, 1875, 8, 1196. — (14) BEILSTEIN, t. XII, p. 180. — (15) KAUFMANN, 1909, 48, 3482. — (16) BEILSTEIN, t. c^a, suppl. p. 196. — (17) J. BAUM, *Z. Phys. Chem.*, 1895, 8, 465. — (18) BEILSTEIN, t. XII, p. 1060. — (19) HOTTER, *J. prakt. Chem.* (2), 1888, 88, 98. — (20) HANSDORFER, *Ber.*, 1889, 88, 1797. — (21) KNOFF et BLANCO, *Z. Phys. Chem.*, 1925, 144, 273. — (22) E. AEDERHALDEN, *Phys. Prakt.*, p. 137-138. — (23) E. FISCHER, *Ber.*, 1854, 87, 2489.

(Viem. Institut Gorky de Médecine expérimentale
Laboratoire pour la chimie des protéines.)

**N° 98. — L'électrolyse par étincelle (1^{er} mémoire);
par M. Pierre de BECO (1.2.40).**

On a précisé l'état où se trouvait, à l'heure actuelle, la question de l'électrolyse par étincelle, et décrit un appareillage d'une grande simplicité.

En général, quand on électrolyse une solution, les conducteurs d'amenée et de sortie du courant plongent à l'intérieur de l'électrolyte. Mais on peut également séparer le liquide de l'un ou de l'autre des conducteurs métalliques par une couche de gaz ou de vapeur, et faire passer le courant par une étincelle entre le liquide et l'électrode métallique. Les nouveaux phénomènes apparus sont des phénomènes d'électrolyse par étincelle.

On définira « l'électrolyse par étincelle » comme la décomposition chimique d'un électrolyte par un courant électrique, le courant passant entre la solution et l'une ou l'autre des électrodes métalliques, à travers une couche de gaz ou de vapeur, par l'intermédiaire d'une étincelle (fig. 1).

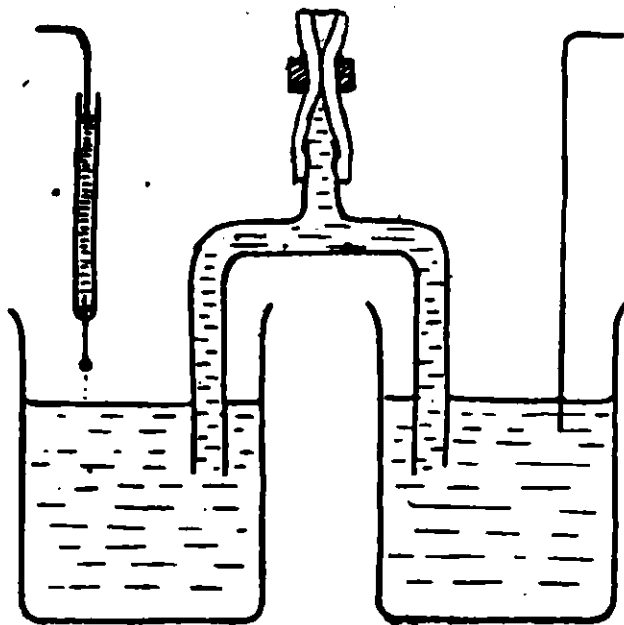


FIG. 1. — Électrolyse par étincelle.

La décomposition d'un électrolyte par passage du courant est, comme on le sait, régie par les lois suivantes :

1° Les sels se scindent en deux parties (ions) qui apparaissent toujours vers les mêmes électrodes (Loi qualitative de Davy et Berzelius);

2° a) Le poids du produit apparu à l'un des pôles est proportionnel à l'intensité et au temps de passage du courant;

b) Le poids du produit apparu à la cathode est proportionnel au poids équivalent du métal A/N où A est le poids atomique et N l'électrovalence du métal [Lois de Faraday (1)].

En électrolyse par étincelle, le passage du courant à travers le liquide et l'étincelle détermine deux séries de phénomènes.

1° *Les phénomènes faradiques.* — On sait qu'un électrolyte n'a qu'une seule manière de conduire le courant indépendante de la nature des électrodes.

Le passage du courant à travers l'électrolyte déterminera donc toujours une décomposition obéissant aux lois de Davy et Faraday.

En électrolyse plongeante, une quantité d'ions correspondant à la loi de Faraday arrive à chaque instant à l'électrode métallique et, puisque la conductibilité métallique est uniquement électronique, s'y décharge immédiatement. En électrolyse par étincelle; une quantité d'ions correspondant à la loi de Faraday arrive à la surface de séparation liquide-gaz, mais on ne peut présumer, *a priori*, si ces ions vont se décharger à la surface de séparation liquide-gaz, ou sortir du bain liquide et se décharger ailleurs.

Ainsi en électrolyse par étincelle :

a) On peut affirmer que le passage du courant à travers l'électrolyte a provoqué un phénomène faradique, ou « polaire » suivant la dénomination de M. Klemenc (6 à 21);

b) On ne peut *a priori*, présumer ni du mécanisme, ni de l'endroit de la décharge des ions.

2° *Phénomènes non-faradiques.* — Mais, de plus, de nouveaux phénomènes vont apparaître, dus à l'action de l'étincelle sur l'électrolyte, sur l'atmosphère gazeuse et sur l'électrode métallique. Ce seront des phénomènes non-faradiques, « apolaires » suivant la dénomination de M. Klemenc ou encore « dus à l'étincelle ».

En électrolyse plongeante, on calcule, à l'aide de la loi de Faraday, le poids théorique du corps à obtenir à l'un des pôles, et les rendements expriment le rapport du poids obtenu au poids théorique, ou, ce qui revient au même, le rapport entre la quantité de produits recueillis exprimée en équivalents électro-chimiques à la quantité de courant ayant traversé l'électrolyte exprimée en faradays.

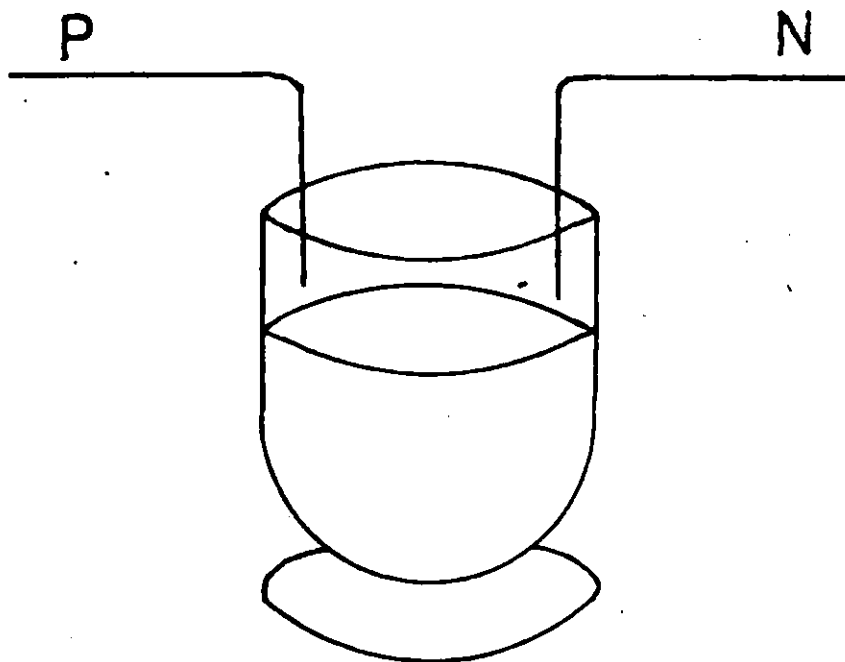
J'ai conservé cette définition du rendement pour tous les composés formés en électrolyse par étincelle, et quel que soit le mécanisme de formation du composé. Les rendements obtenus seront donc le rapport de la quantité de produits recueillis, exprimée en équivalents électro-chimiques, à la quantité de courant ayant traversé l'électrolyte exprimée en faradays.

Comme on vient de le voir, en électrolyse par étincelle, les composés sont produits non seulement par des réactions faradiques, mais également par des réactions dues à l'étincelle, aussi les rendements sont-ils parfois bien supérieurs à 100 0/0.

Il m'est souvent arrivé d'évaluer la quantité de courant, non en faradays, mais en cm³ d'hydrogène dégagés par un voltamètre à eau acidulée. On passe très facilement de l'une à l'autre de ces notations, en se rappelant que 1 cm³ d'hydrogène à 0° et 760 mm est dégagé par passage de 8 coulombs 61, soit $\frac{8,61}{96,540}$ faradays.

...

Dans ce travail, j'ai souvent parlé, comme de nombreux auteurs, de « vérification de la loi de Faraday en électrolyse par étincelle ».



Mais, comme on l'a vu, la loi de Faraday régit obligatoirement le passage du courant à travers l'électrolyte.

Cette locution, d'un usage courant, est donc impropre, et il vaut mieux parler de l'« établissement du bilan faradique ».

Enfin, dans toutes les expériences, à l'un des pôles de la solution l'électrode est plongeante, à l'autre pôle jaillit l'étincelle.

J'ai toujours étudié les réactions produites en solution dans le voisinage de l'étincelle, sans chercher à préciser les composés formés en même temps à l'électrode plongeante.

Aussi, quand, dans ce travail, je parle sans précisions particulières, de réactions au pôle négatif ou au pôle positif de la solution, s'agit-il toujours du pôle d'où jaillit l'étincelle.

Historique. — C'est Faraday (2) qui fit, le 4 juillet 1836, la première expérience d'électrolyse par étincelle.

Puis Gubkin (3), Klupfel (4), Makowetzky (5) abordèrent cette question.

En 1914 MM. Klemenc et Haber, en électrolysant des solutions d'acide sulfurique de toutes concentrations, montrèrent que, en électrolyse par étincelle, un grand nombre de réactions étaient dues à l'étincelle.

Ce sont les acides chlorique et perchlorique qui donnent, d'après MM. Klemenc et Eder (14), les écarts les plus considérables avec la loi de Faraday. Au pôle positif, les décompositions des acides chlorique et perchlorique atteignent respectivement 4.000 0/0 et 220 0/0 de la théorie; au pôle négatif, 700 0/0 et 20 0/0 (selon notre définition du rendement).

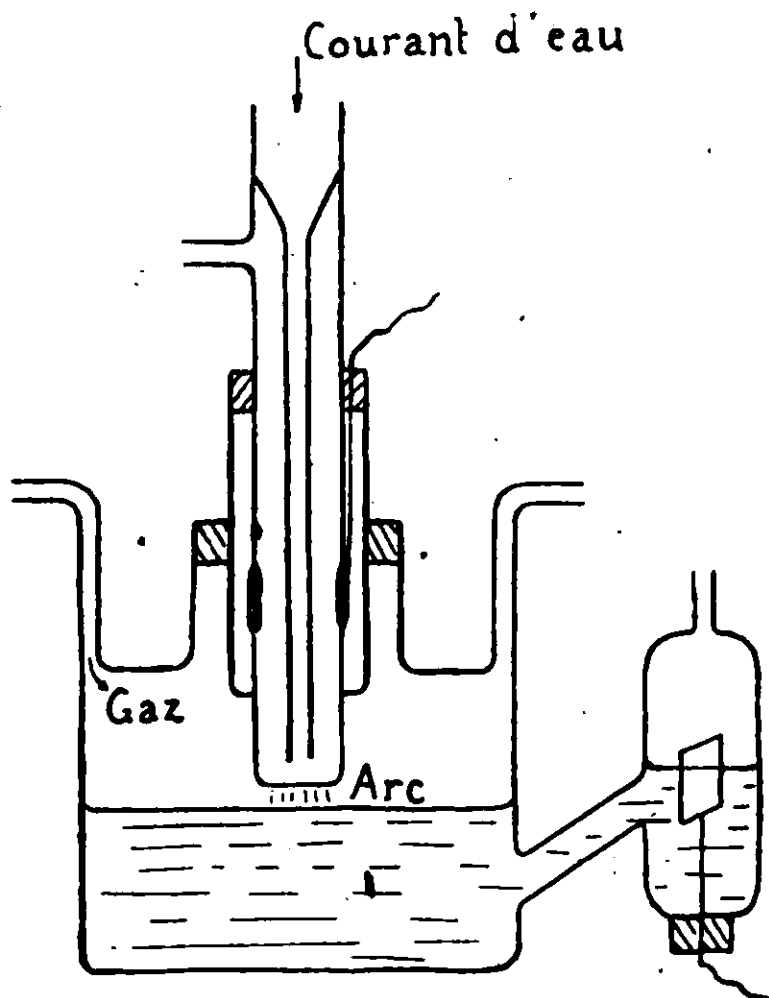


FIG. 3. — Appareil de Makowetzky.

On voit de suite que les phénomènes dus à l'étincelle sont beaucoup plus intenses à l'anode qu'à la cathode. Voici d'ailleurs des tableaux résumant les réactions dues à l'étincelle aux deux pôles.

Comme dans tous les travaux de M. Klemenc et de ses collaborateurs, ces résultats sont obtenus avec un arc éclatant sous pression de 12 à 15 mm de Hg à température inférieure à 10°.

1° *Electrolyse des solutions d'acide sulfurique (11).*

Normalité de H_2SO_4	Anode			Cathode			Total des oxydations		Rapport des ren- dements $\frac{\text{Anode}}{\text{Cathode}}$
	H_2O_2	SO_2, H_2	S_2O_3, H_2	H_2O_2	SO_2, H_2	S_2O_3, H_2	Anode	Cathode	
	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	
0,1	26		1	4	2	0	31	6	5
0,5	13	33	5	2	7	trace	51	9	5
1	23	72	13	4	16	4	106	24	4,5
2	46	132	20-40	3	27	6-13	207	40	5
4	30	206	140	4	20	39	378	70	5,3

2° *Réductions électrolytiques (8, 9, 14).*

Electrolyte	Cathode plongeante	Etincelle	
		Cathode 0/0	Anode 0/0
$HClO_3$ 1 M	Réduction faible avec Pt.....	300	2,600
$HClO_3$ 2,5 M...		650	4,080
$HClO_3$ 1 M.....	Pas de réduction sur Cu ou Pt	20	200
$KClO_3$ 0,26 M..	Faible sur électrodes usuelles. Pas de réduction sur Pt ...	90	500
$NaClO_3$ 0,5 M..	Faible sur Ni ou Fe.....	Faible	
KNO_3	Donne NH_3 , NH_4OH	Réduction en HNO_3 , NO , NO_2	
$Fe_2(SO_4)_3$	Faible réduction.....	Forte réduction	
H_2CrO_4	Réduction en $Cr_2(CrO_3)_3$	88 0/0	
$KCrO_3$	Faible réduction sur Pt.....	90 0/0	

3° *Oxydations anodiques (13).*

	0/0 d'oxydation
SO_2, H_2 2 N + $SO_2, 8n$ 0,03 m.	750
SO_2, H_2 4,4 N + SO_2, Fe 0,07 m.	770
SO_2, Na_2 0,014 m.	480
SO_2, Na H 0,011 m.	480
S_2O_3, Na_2 0,005 m.	320

Nature des dépôts cathodiques.

Dans toutes les réactions que l'on vient de voir, les oxydations ou les réductions anormales portaient sur des sels complexes ou peu stables.

D'autres travaux ont porté sur l'étude de l'électrolyse de solutions de sels métalliques, la nature du dépôt cathodique et les rendements obtenus.

M. Guntherschulze (21), opérant sous pression de 1 à 2 mm de mercure, signala, le premier, en 1925, l'obtention systématique d'oxyde à la cathode avec des rendements souvent satisfaisants : de 70 à 120 0/0 pour SO_4Cu , $Pb(NO_3)_2$, $Ag(NO_3)$.

Des études qualitatives ont été faites par MM. Corbino (24) et Thon (25).

M. Klemenc et ses collaborateurs (7, 8, 9, 13) ont également électrolysé de nombreuses solutions de sels métalliques. Les nitrates, sulfates, acétates de cuivre, les nitrates d'argent et de plomb, donnent des précipités où la quantité de métal est en général tout à fait minime par rapport au reste : mélange d'hydroxydes et d'oxydes. L'anion intervient également dans la constitution du précipité; aussi pour les rendements, soustraient-ils de la masse totale la partie de sel métallique non transformée en oxyde et mise en évidence par l'analyse (Termes corr. du tableau) (8).

Electrolyte	Normalité	Coulombs	Rendements	
				Corr.
$Cu(NO_3)_2$	1/10	605	42	32
$CuSO_4$	1/10	551	52	31
$Pb(NO_3)_2$	1/7	704	78	68
$AgNO_3$	1/6	348	45	45
$Cu(CH_3CO_2)_2$ saturé.....	1/20	759	56	—
$Cu(NO_3)_2$ + $NaCH_3CO_2$...	1/20			
	+	720	40	—
	1/10			
$CuSO_4$ + $NaCH_3CO_2$	1/10	640	48	—

Les caractéristiques de la décharge ont été étudiées par Makowetzky (5), Guntherschulze (22, 23), Braunbek (26) et tout récemment par MM. Klemenc et Milleret (17).

Des expériences préliminaires sur la spectroscopie de l'étincelle ont été faites par Becquerel (28, 29), Bouchotte (27), Lecoq de Boisbaudran (30, 31), Cousins (32). Mais l'étude complète de la structure même de l'étincelle fut faite par M. Pierre Jolibois (35, 42). Il exposa cette question lors de l'assemblée générale de notre Société en Mai 1938 (38). Il montra également alors comment on pouvait, à partir d'expériences sur l'électrolyse par étincelle et sur l'électrolyse avec électrodes à eau distillée, relier le mécanisme de la décharge d'ions aux électrodes aux théories modernes sur la constitution des électrolytes et l'hydratation des ions.

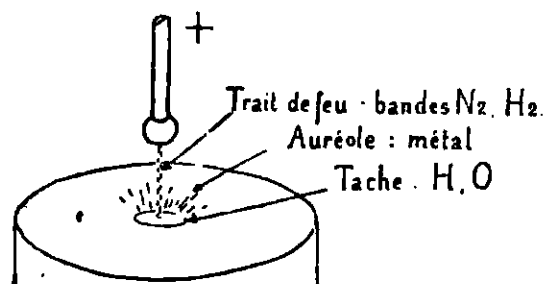


FIG. 4. — Spectroscopie de l'étincelle.

Objet de ce travail. — Tous les travaux de ces auteurs permettent de se faire une idée assez nette de la constitution spectroscopique de l'étincelle et de la nature de la décharge; par contre, les résultats qui concernent les réactions chimiques produites en électrolyse par étincelle sont très peu complets et peu satisfaisants; les études ont été faites sur un nombre de sels restreint et généralement dans la vapeur d'eau; à la cathode les rendements en oxyde s'espacent suivant les auteurs entre 30 et 120 0/0; aucun travail n'a été entrepris sur l'acidité que donnent les sels à l'anode.

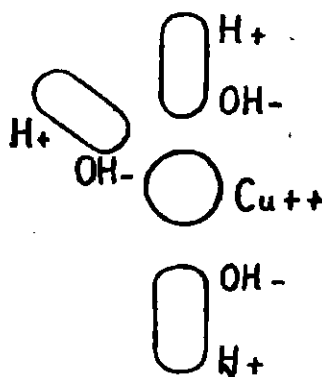
En vue de préciser ces points particuliers, j'ai étudié l'influence de la nature des sels électrolysés, des conditions opératoires, de l'atmosphère en contact et des réactions secondaires dues à l'étincelle :

1° Au pôle négatif sur le rendement en oxyde;

2° Au pôle positif sur l'acidité obtenue, et j'ai cherché à définir les conditions dans lesquelles la loi de Faraday se vérifiait en électrolyse par étincelle.

D'autre part, j'ai voulu voir l'influence de la nature des sels électrolysés, du pH de la solution et de l'atmosphère en contact sur le rendement en eau oxygénée et les réactions d'oxydation au pôle positif.

Enfin, la formation électrolytique d'oxydes naissants en présence de solutions de leurs sels m'a amené à étudier la constitution chimique des précipités recueillis au pôle négatif et la formation des sels basiques.



Ion entouré d'eau

FIG. 5 — Ions entourés d'eau.

APPAREILLAGE.

Dans toutes mes expériences, j'ai utilisé le même type d'appareil. Voici la description de ses éléments essentiels :

1° *Appareillage électrique.* — Comme on l'a vu, la chute de tension provoquée par l'étincelle est assez élevée (de l'ordre de 800 volts au pôle positif).

Compte tenu de la résistance de stabilisation nécessaire pour que l'étincelle éclate sans à-coups, il faut donc une source de courant continu de plusieurs milliers de volts.

A. *Production du courant continu sous haute tension.* — Le courant du secteur (110 volts alternatif) passe par les appareils de transformation suivants :

a) Un alternostat Ferrix monté en auto-transformateur et donnant par réglage manuel toutes les tensions de 0 à 130 volts;

b) Puis un second transformateur haute tension de 3.000 volts.

La tension aux bornes du secondaire est parfaitement réglable grâce à l'alternostat.

c) Le courant alternatif sous haute tension ainsi produit passe ensuite par un redresseur : valve kénotron permettant de débiter jusqu'à 75 mA. Le chauffage du filament se fait sur le secteur à l'aide d'un petit transformateur 6 V. 5 ampères muni de sa résistance et isolé pour la haute tension.

d) Enfin, un condensateur de filtrage de capacité 1 microfarad est monté en parallèle sur le circuit haute tension.

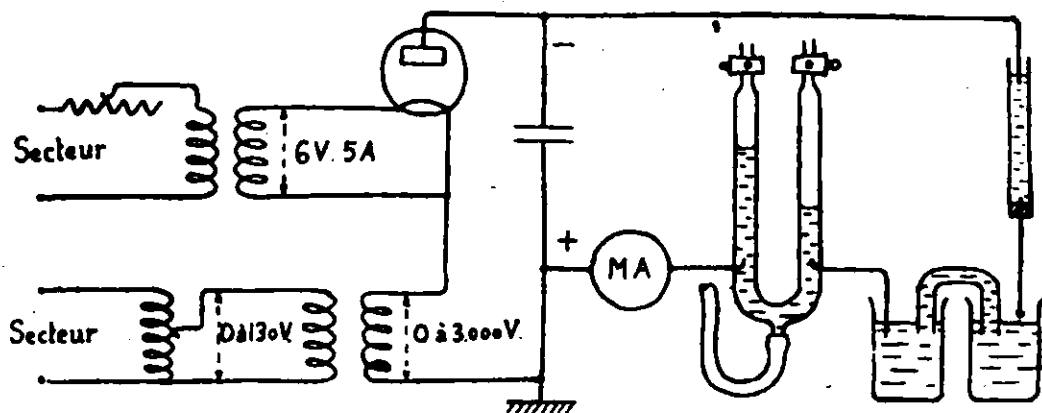


Fig. 6. — Appareillage.

B. *Circuit électrique.* — Le courant continu sous haute tension ainsi produit passe :

1° D'abord dans un milliampèremètre gradué de 0 à 100 mA.;

2° Puis dans un voltamètre à eau acidulée. L'électrolyte est constitué par une solution d'acide sulfurique à 10 g par litre.

Les électrodes sont en platine et les deux branches du voltamètre sont graduées de 0 à 50 cm³ en 1/10 de cm³. Un égaliseur de niveau permet de faire la lecture de la quantité d'hydrogène dégagé sous pression atmosphérique. Pour les calculs, on note la pression et la température et on ramène la quantité d'hydrogène dégagé à 0° et 760 mm;

3° Dans l'appareil électrolyseur proprement dit;

4° Enfin, retour par l'intermédiaire de la résistance liquide de stabilisation.

Cette résistance est constituée par une solution de CO₂Na, très diluée (N/2.000). Pour que la résistance soit stable, il faut que la solution soit toujours agitée. En effet, sans cela, par passage du courant, le Na⁺ vient à la cathode; en dehors du voisinage des électrodes, la solution s'appauvrit en électrolyte et devient donc de plus en plus résistante.

On parvient à rendre la solution homogène à l'aide du dispositif suivant : la solution est contenue dans deux tubes de verre verticaux concentriques et de diamètres assez voisins (23 et 28 mm) (fig. 7). Les électrodes sont en graphite et plongent dans le tube intérieur, la distance anode-cathode étant réglable par un système à coulisse. Vers le haut et vers le bas, le liquide peut circuler librement du tube intérieur à l'espace annulaire; le tube intérieur est, en effet, percé de trous au voisinage des électrodes. Dans le tube intérieur, d'une part, la densité du courant est plus forte qu'entre les deux tubes, et, d'autre part, la solution n'est pas refroidie par contact avec l'atmosphère. Le liquide a donc tendance à chauffer plus dans le tube intérieur qu'entre les deux tubes et le thermosiphon ainsi amorcé balaye sans cesse les électrodes, et maintient la solution homogène. La résistance liquide se maintient fixe dès qu'elle a atteint sa température de régime.

2° *Appareil électrolyseur proprement dit.* — Il comprend les deux électrodes d'amenée et de sortie du courant, le tube à gaz, les vases électrolytiques contenant la solution et enfin le système d'agitation.

Electrodes. — Elles sont en platine. Dans le cas d'intensités très faibles, il faut, pour que l'étincelle puisse jaillir, que l'électrode se termine en pointe. Dans le cas de fortes intensités, pour éviter au pôle négatif un échauffement exagéré de l'électrode, celle-ci se termine par une petite sphère.

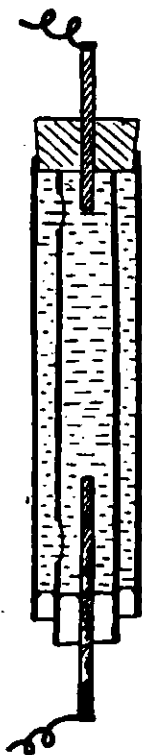


FIG. 7. —
Résistance
liquide.

L'échauffement de l'électrode, quand l'étincelle éclate au pôle négatif, est dû à la chute cathodique localisée au voisinage de cette électrode. Pour des intensités supérieures à 30 mA, le platine est porté au rouge blanc, se volatilise, et vient se déposer en couche très mince à la surface de la solution et sur les parois du tube à gaz. La quantité de platine ainsi volatilisée est toujours extrêmement faible : pour 100 cm³ d'hydrogène dégagée au voltamètre, on en a recueilli environ 15 mg.

Atmosphère en contact. — Sur presque toute sa longueur, l'électrode à étincelle est enfermée dans un tube parcouru par le courant de gaz désiré (hydrogène, oxygène, azote). On réalise ainsi très simplement l'atmosphère gazeuse en contact avec l'étincelle et avec la surface de la solution avoisinante (croquis).

Pour permettre une bonne agitation du liquide, et éviter les surchauffes locales, le tube à gaz est large $d = 30$ mm et plonge à peine dans la solution. Comme la vaporisation du liquide et le chauffage des gaz par l'étincelle suffit à éviter les rentrées d'air, la vitesse du courant gazeux est généralement petite (bulle à bulle au barboteur).

Vases à électrolyse. — Il est indispensable d'empêcher que l'acide formé au pôle positif au cours de l'électrolyse vienne réagir sur l'hydroxyde formé au pôle négatif, et vice-versa. On y parvient :

a) ou en répartissant la solution dans trois vases réunis par des siphons, les vases extérieurs recevant l'un l'électrode plongeante, l'autre l'électrode à étincelle ;

b) ou encore, quand l'étincelle éclate au pôle négatif et que l'on obtient des oxydes insolubles, en reliant les vases anodiques et cathodiques par un siphon contenant en suspension l'oxyde du sel étudié. Ceci s'obtient facilement en faisant tremper du côté anodique le siphon dans une petite bouteille remplie d'oxyde préparé par une électrolyse antérieure (fig. 8 et 9).

Quand l'étincelle éclate au pôle positif, la chute cathodique est localisée au voisinage de l'électrolyte et les réactions produites provoquent un échauffement considérable de la solution avoisinant l'étincelle. Sans refroidissement, la température du vase anodique monte rapidement. Avec refroidissement extérieur à la glace et bonne agitation, on arrive à maintenir la température moyenne du bécber au-dessous de 10°.

Les bécbers plongent également dans la glace dans le cas de solutions peu conduc-

trices. Le bôcher dans lequel jaillit l'étincelle contient généralement de 200 à 400 cm³ de solution.

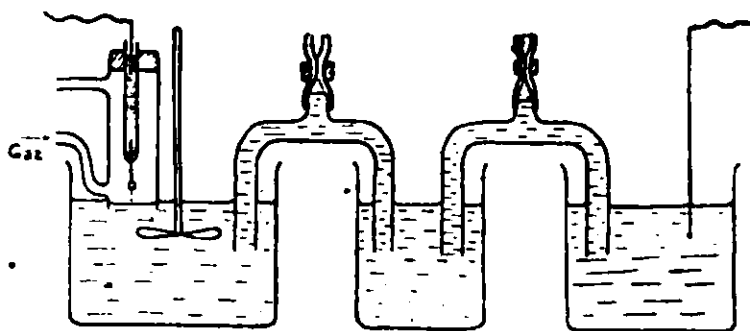


FIG. 8. — Électrolyseur à étincelle, 1^{er} dispositif.

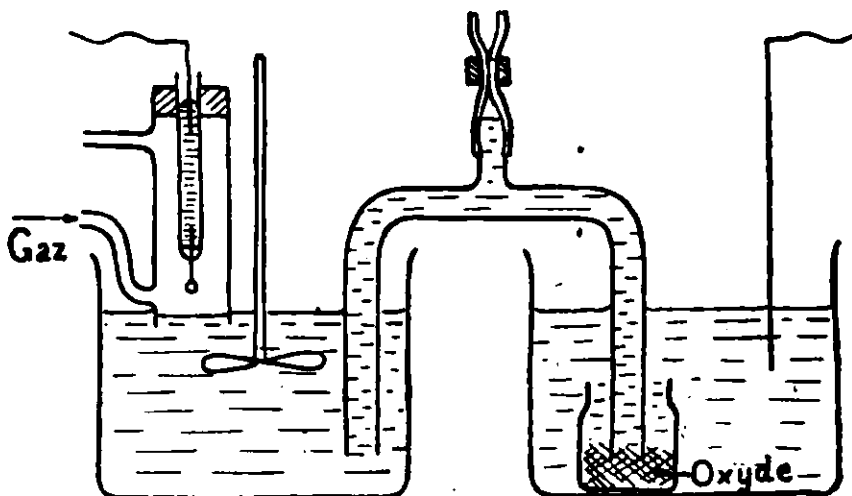


FIG. 9. — Électrolyseur à étincelle, 2^e dispositif.

Agitation. — Dans l'électrolyse plongeante, la surface de contact électrode-solution est généralement grande et la densité de courant faible.

Les produits de décomposition électrolytique se mélangent alors facilement à la solution et l'agitation n'est pas indispensable.

Au contraire, dans l'électrolyse par étincelle, la zone de contact étincelle-solution est très réduite et la chaleur dégagée dans cette zone est considérable. L'agitation est donc indispensable pour que les sels de la solution et les éléments de la décomposition électrolytique ne réagissent pas sur les gaz en contact, sur les produits de la décomposition de la vapeur d'eau, ni ne se volatilisent, toutes réactions indépendantes de l'électrolyse proprement dite.

De plus, au pôle négatif, sans agitation, il peut arriver que l'oxyde formé s'accumule sous forme de grumeaux sous l'étincelle. L'étincelle, au lieu de jaillir directement sur la solution, vient toucher le précipité qui sert alors de cathode intermédiaire et donne immédiatement la formation de métal. Il faut donc réaliser un système d'agitation qui arrache le précipité de la zone négative et brasse le liquide. Mais il faut éviter que l'agitation ne donne des variations trop considérables de niveau risquant de désamorcer l'étincelle en augmentant les diffusions.

On y parvient en agitant par des palettes horizontales ou des hélices plates entraînées grâce à un petit moteur (vitesse : 60 tours-minute). Les palettes passent régulièrement sous l'étincelle à une distance maximum de 1 cm. Dès sa formation, le précipité est arraché de la zone du pôle et le brassage du liquide est excellent.

Mise en marche de l'appareil. — Elle comporte les manipulations suivantes :

- 1^o Chasser l'air remplissant le tube à gaz par un courant rapide du gaz désiré;
- 2^o Faire fonctionner l'agitation;
- 3^o Allumer le filament du kénotron;
- 4^o Mettre le contact de la haute tension. Régler la tension à l'aide de l'auto-transformateur;
- 5^o Amorcer, si c'est nécessaire, l'étincelle en enfonçant légèrement le tube à gaz;
- 6^o Régler l'intensité à l'aide de la résistance liquide.

L'étincelle, une fois amorcée, se maintient très stable pendant toute la durée de l'électrolyse.

A la fin de l'expérience on note la quantité d'hydrogène dégagé, la température et la pression.

*Influence de la pression et de la nature
de la décharge électrique.*

Mes expériences ont été faites à pression atmosphérique; l'appareillage en était simplifié, et l'on pouvait étudier aisément l'influence de l'atmosphère en contact, M. Klemenc (6 à 21) opérait vers 10° et sous tension de vapeur du liquide — et M. Gunterchulze (21) sous tension maxima de 1 à 2 mm en plongeant son appareil dans un mélange réfrigérant.

On peut alors se demander si mes résultats sont comparables, à ceux des autres auteurs.

Il est certain qu'avec la pression et l'atmosphère en contact la nature de la décharge électrique se modifie et l'on aura suivant les auteurs, des étincelles, des effluves ou des arcs de toutes espèces.

De plus, comme le remarque M. Gunterschulze (21) : « plus petite est la tension de vapeur, d'autant plus grande sera la surface d'étalement de l'étincelle sur l'électrolyte, et d'autant plus petites seront la densité de courant et les perturbations dues à des élévations locales de température ».

Pratiquement, cependant, l'influence de la pression et de la nature de l'étincelle sur les phénomènes chimiques est généralement faible.

En effet :

a) La production d'eau oxygénée au pôle positif est, pour la plus grande partie, due à l'étincelle; or, Makowetzky (5) a montré que le rendement en eau oxygénée est indépendant de la pression et de l'atmosphère en contact (azote-oxygène);

b) Qualitativement et quantitativement, mes résultats ont toujours concordé avec ceux de M. Klemenc pour des phénomènes essentiellement influençable par l'étincelle; formation de MnO_2 à l'anode, absence de chlore en solution dans l'électrolyse des chlorures, pourcentage d'eau oxygénée dans des sulfates, etc...;

c) Enfin, pour l'étude du rendement faradique à la cathode, les résultats les plus voisins de ceux que j'ai obtenus sont donnés par M. Gunterschulze opérant sous très basse pression.

On peut donc comparer les résultats de mes travaux à ceux des différents auteurs, mais en tenant compte de ce que l'intensité des phénomènes chimiques peut varier avec la pression et la nature de la décharge.

Causes d'erreurs dues à cet appareillage.

Acidité que donne l'atmosphère en contact. — Dans mes expériences, l'atmosphère entourant l'étincelle était composée :

1° De vapeur d'eau et de ses produits de décomposition. Par action de l'étincelle l'eau est en effet vaporisée et décomposée;

2° Du gaz remplissant le tube où éclate l'étincelle;

3° D'air dissous par la solution et se dégageant au contact de l'étincelle.

L'étincelle provoque des réactions entre tous ces produits, et l'on comprend que sous courant d'azote ou dans l'air il se fasse une grande quantité d'acide nitrique, comme le signalait Makowetzky (5) dès 1911.

Même au pôle négatif, on peut mettre en évidence par leurs réactifs la formation d'acides nitreux et nitriques, dans l'air, sous courant d'azote ou d'oxygène.

Ces deux acides sont susceptibles de dissoudre les hydroxydes et de fausser le rendement. J'ai cherché à étudier le rendement de leur production dans le cas où la solution est alcaline, donc spécialement apte à les absorber. Dans ce but, j'ai électrolysé sans agitation des solutions de soude N/10 sous 30 à 40 mA.

Après électrolyse, on concentrait la solution (qui n'avait aucune odeur d'ammoniaque) et on dosait l'acide nitreux au permanganate et l'acidité totale par un dosage d'azote au Schlösing. Comme d'habitude, on calculait les rendements des acides formés en équivalents faradiques. Ils exprimaient ainsi directement la diminution par neutralisation du rendement de la formation de la soude obtenue à la cathode par électrolyse.

1° *Electrolyse dans l'air.*

cm ³ hydrogène dégagé au voltamètre	Intensité	Rendement NO ₂ H	Rendement Acidité totale
100	30 mA	22 0/0	42 0/0
150	10 mA	16	38
100	40 mA	20	40

2° *Electrolyse sous courant d'azote pur.*

La formation d'acide provient ici de l'action du courant gazeux d'azote sur les produits de décomposition de la vapeur d'eau.

cm ³ hydrogène dégagé au voltamètre	Intensité	Acidité totale
170	30 mA	13 0/0
176	40 mA	12

La quantité d'acide formé ici reste considérable; il faut donc éviter d'opérer sous courant d'azote quand l'hydroxyde obtenue est soluble ou facilement attaquable par les acides.

3° *Electrolyse sans agitation sous courant d'oxygène.*

La formation d'acide nitreux et nitrique vient de l'air dissous en solution et des impuretés du courant gazeux.

cm ³ hydrogène dégagé au voltamètre	Intensité	Acidité totale
90	40 mA	3 0/0
70	40 mA	3

L'acide n'est donc plus formé ici qu'en faibles quantités.

Causes d'erreur dues au voltamètre. — Comme on l'a vu, la mesure de la quantité de courant ayant traversé l'électrolyte était faite à l'aide d'un voltamètre contenant une solution d'acide sulfurique 10 g par litre.

Au pôle positif du voltamètre la formation d'oxygène est souvent accompagnée de celle d'ozone, d'eau oxygénée, d'acide persulfurique, et d'acide nitrique quand la solution contient de l'azote dissous.

On ne peut donc se baser pour les mesures sur l'oxygène dégagé.

Au contraire, au pôle négatif, une fois la solution et l'électrode saturées en hydrogène, le dégagement gazeux correspond à peu près à la théorie.

Cependant, avec ce type de voltamètre, il intervient toujours de nombreuses causes d'erreur: établissement des tensions de vapeur, gouttelettes d'eau sur les parois, hydrogène et oxygène dissous, graduation de la burette, etc... Au total, on doit s'attendre à avoir une erreur de 2 à 3 0/0 dans le calcul du rendement par lecture du voltamètre à eau acidulée.

Erreur due à la diffusion des produits obtenus. — Quand les produits obtenus sont solubles, la diffusion vers l'autre pôle entraîne une erreur assez importante.

La diffusion sera encore fortement augmentée par l'agitation de la solution.

Enfin, le gaz carbonique de l'air peut réagir sur les hydroxydes formés à la cathode et fausser le rendement.

Conclusion.

L'extrême simplicité de cet appareillage permettait d'effectuer les montages électrolytiques en des temps très courts, de ne pas avoir à surveiller l'appareil pendant toute la durée de l'électrolyse, et de pouvoir remplacer très rapidement tout élément abîmé.

Mais cet appareillage entraîne un certain nombre de causes d'erreur: diffusion, traces de vapeur nitreuses; cependant, comme on le verra, chaque cas particulier étudié entraîne de nouvelles causes d'erreurs importantes: sursaturation, cataphorèse, transport d'ions, etc...

Aussi, en électrolyse par étincelle, vaut-il mieux essayer d'établir la généralité des phénomènes observés, plutôt que de chercher à obtenir une précision très poussée. A ce point de vue, l'appareillage que j'ai adopté m'a donné toute satisfaction. Il permet, de plus, d'étudier très simplement l'influence de l'atmosphère en contact (hydrogène, oxygène) sur les produits formés par électrolyse.

N° 98 bis. — L'électrolyse par étincelle (2^e mémoire).
Réactions au pôle positif; par M. Pierre de BECO (4.2.40).

On a montré qu'au pôle positif:

a) La loi de Faraday était vérifiée pour l'acidité que donnent les chlorures, les sulfates, les nitrates et les phosphates. Dans d'autres cas, l'étincelle décomposait soit l'acide, soit même le sel;

b) La production d'eau oxygénée dépendait de la nature du sel en présence et du pH de la solution. En particulier, le rendement en eau oxygénée diminuait considérablement en solution alcaline ou en présence de chlorures;

c) Sous courant d'hydrogène, on observait encore la formation d'eau oxygénée, et, avec du sulfate manganéux, celle du bioxyde de manganèse hydraté.

I. RÉACTION D'OXYDATION AU PÔLE POSITIF.

Formation d'eau oxygénée.

Un des points les plus curieux de l'électrolyse par étincelle est la formation systématique et très abondante d'eau oxygénée quand l'étincelle éclate au pôle positif.

On n'observe pas de phénomène analogue en électrolyse plongeante ou plutôt, on admet, d'habitude, que l'eau oxygénée, toujours obtenue à l'anode en quantité inférieure au rendement faradique, se forme par décomposition d'un peroxyde intermédiaire: perborate, percarbonate, etc... En électrolyse par étincelle, rien de comparable, et Makowetzky (5) montra que l'eau oxygénée s'obtenait au pôle positif, à température ordinaire, quelles que soient l'intensité du courant, la pression, la nature de l'électrode et la longueur de l'étincelle.

Ce phénomène a été l'objet de nombreuses études théoriques dont on peut conclure que la formation d'eau oxygénée provient de la réaction: $2\text{OH} = \text{H}_2\text{O}_2$ qui se produit à la surface même de la solution sur un film liquide très mince.

En effet, l'eau oxygénée ne peut se produire à l'état de vapeur car:

a) Quand une étincelle éclate en phase gazeuse avec des teneurs comparables en hydrogène et en oxygène, il ne se forme pas d'eau oxygénée; on observe bien un peu d'eau oxygénée par passage du courant sur la vapeur d'eau avec ou sans électrodes, mais à température inférieure à -100° (45);

b) Le passage sur une solution d'acide sulfurique dilué, des gaz retirés du chemin de la décharge, ne laisse que des traces d'eau oxygénée (32);

c) Des produits à faible concentration et restant en solution font fortement diminuer le rendement en eau oxygénée: soude par exemple. De plus, les études de MM. Klemenc et Kalisch (16) sur la catalyse par l'acide chlorhydrique montrent que la réaction de formation d'eau oxygénée se fait sur un film liquide superficiel très mince.

Enfin, dans l'électrolyse des solutions d'acide sulfurique, la formation d'eau oxygénée est accompagnée — et sans variation discontinue — de celle des acides permono et disulfurique. Or, l'acide sulfurique ne sort pas de la solution, ces trois produits d'oxydation sont donc formés en phase liquide.

D'ailleurs, M. Pierre Jolibois (46) n'a pu former d'eau oxygénée en faisant circuler, suivant le dispositif qu'il a décrit, de la vapeur d'eau dans le compartiment cathodique d'un tube de Geisler, et en condensant ensuite la vapeur dans l'air liquide.

De plus, des études spectroscopiques faites par M. Pierre Jolibois (36 à 41), il résulte que:

a) « La réaction $2\text{OH} = \text{H}_2\text{O}_2$ se produit sur la tache cathodique à l'endroit même atteint par l'étincelle »;

b) « La présence (38, p. 1437) d'eau oxygénée dans le cas de l'électrolyse par étincelle est liée à la présence d'une grande quantité d'ions OH de deux provenances différentes: les uns sont libérés par l'électrolyse des molécules d'eau qui entourent les ions, les autres sont le résultat de la dissociation de l'eau suivant la réaction: $\text{H}_2\text{O} = \text{OH} + \text{H}$ à l'endroit même où l'étincelle frappe le dissolvant. »

Une des preuves expérimentales de la formation faradique d'eau oxygénée est donnée par des expériences récentes de M. Klemenc sur la comparaison des réactions d'électrolyse par étincelle en courant continu et en courant alternatif: « Le résultat obtenu à partir d'un même nombre de coulombs est légèrement plus fort en courant continu qu'en courant alternatif parce qu'en courant continu il se produit une oxydation polaire en eau oxygénée (19, p. 317) ».

But de l'étude. — J'ai voulu voir, d'une part, quelle était l'influence des anions et du pH sur le rendement en eau oxygénée ainsi produite et, d'autre part, quelles seraient les réactions obtenues en électrolyse par étincelle avec des solutions qui, en électrolyse plongeante, donnent normalement des peroxydes.

Enfin, j'ai voulu connaître quelle était l'influence de l'atmosphère gazeuse (H_2 et O_2) sur le rendement en eau oxygénée. Ces électrolyses se faisaient avec agitation du liquide sous 30 à 40 mA, intensité donnant, d'après Makowelzky (5), le maximum de rendement en eau oxygénée. La température était toujours maintenue inférieure à 10° par refroidissement extérieur du bécber anodique à la glace (les réactions, comme on l'a vu, font chauffer énormément la solution au voisinage de l'anode). Pour rendre les essais comparables, on arrêtait les électrolyses après passage du même nombre de coulombs : 40 à 50 cm³ de H_2 étaient dégagés au voltamètre.

Dosage de l'eau oxygénée au permanganate, dosage de l'oxydation totale par un réducteur approprié et retour par le permanganate.

Voici les résultats obtenus :

1° *Electrolyse d'une solution de SO_3Na , N/10.* — Le seul produit d'oxydation, obtenu est l'eau oxygénée. Rendements : dans l'oxygène, 210 0/0 : dans l'hydrogène 140 0/0;

2° *Electrolyse d'une solution de NO_3K N/10.* — Rendements en H_2O_2 : dans l'oxygène, 210 0/0, dans l'hydrogène, 140 0/0;

3° *Electrolyse d'une solution de PO_4H_3K N/5.* — Rendement dans l'oxygène : 210 0/0. Même résultat au sulfate ferreux et par analyse directe au permanganate;

4° *Electrolyse de solutions d'acétate de sodium et d'acide acétique N/10.* — En électrolyse, par étincelle, l'acide acétique est détruit au pôle positif dans l'oxygène comme dans l'hydrogène; en effet, les solutions d'acétate de sodium ne donnent qu'une acidité anodique très faible.

De plus, dans l'oxygène comme dans l'air, il se produit une véritable combustion de l'acide acétique car, en électrolysant dans l'oxygène ou dans l'air un sel de cuivre en présence d'un grand excès d'acide acétique, l'auréole anodique augmente considérablement, ce qui ne se produit pas dans le gaz d'éclairage (expérience inédite de M. Pierre Jolibois).

Malgré la destruction de l'acide acétique, on peut mettre en évidence la formation d'eau oxygénée par l'iodure de potassium ou le permanganate. On est gêné, pour observer la fin du dosage de l'eau oxygénée par le permanganate, par une réaction secondaire, et il vaut mieux titrer par l'iodure de potassium avec retour par l'hyposulfite.

La réaction de l'eau oxygénée sur l'iodure de potassium est lente : j'ai alors titré comparativement, après trois quarts d'heure de contact avec l'iodure de potassium, l'iode formée dans le bécber anodique et celui que donne une prise de permanganate N/10.

Les nouvelles quantités d'iode formées au bout de 10 H dans le bécber anodique et dans le bécber contenant le sel manganoux, étaient très faibles et du même ordre. Il n'y avait donc probablement pas de réaction secondaire.

Les rendements dans l'oxygène ont été de 299 et 301 0/0 pour 12 et 15 cm³ d' H_2 dégagé au voltamètre.

Ainsi, les rendements sont très élevés et il est peu probable que les dosages soient faussés par une réaction secondaire; en tout cas, le titrage n'a pu être faussé par la présence d'acide oxalique, puisque les acétates ne donnent pas d'acidité anodique et que l'iodure de potassium est oxydé. Il est possible d'ailleurs qu'à côté de l'eau oxygénée, on ait un peu d'acide peracétique, qui se forme normalement par action de l'eau oxygénée très concentrée sur l'acide acétique pur (47).

5° *Electrolyse d'une solution de $ClNa$ N/10.* — Mass et Hiebert (48) ont montré que les acides halogénés réagissent de la manière suivante sur l'eau oxygénée :

a) FH agit comme stabilisant, les autres acides halogénés provoquent sa décomposition à toutes concentrations;

b) A partir d'une certaine concentration, il y a en plus libération de l'halogène de l'acide.

La concentration critique d'acide chlorhydrique est de 15 0/0 d' HCl pur pour des solutions à 5 0/0 d'eau oxygénée. Au contraire, elle est très faible pour l'acide bromhydrique, nulle pour l'acide iodhydrique.

Rien d'étonnant alors qu'en électrolyse par étincelle, les bromures et les iodures donnent la formation de brome et d'iode, et qu'au contraire, les chlorures fournissent de l'acide chlorhydrique et de l'eau oxygénée.

On peut tirer très facilement au permanganate l'eau oxygénée formée. Voici les résultats obtenus :

Eau oxygénée dans l'oxygène : 90 0/0.

Eau oxygénée dans l'hydrogène : 80 0/0.

Ce faible rendement en eau oxygénée n'a rien de surprenant puisque :

a) Comme l'a démontré M. Klemenc (1), l'acide chlorhydrique a une action catalytique destructrice sur les réactions d'oxydation au pôle positif;

b) Comme le précisent Mass et Hiebert (48), l'acide chlorhydrique formé décompose l'eau oxygénée obtenue.

6° *Electrolyse de solutions à pH supérieur à 7.* — a) Electrolyse d'une solution de phosphate dipotassique à 175 g par litre.

Au départ, le pH de la solution est de 9.

En électrolyse plongeante, on obtient, avec un anode en platine, sous la même intensité, un rendement d'oxydation de 20 0/0 au sulfate ferreux par suite de la formation de perphosphate.

Avec étincelle on a, dans l'oxygène, un rendement de 125 0/0 en produit d'oxydation, aussi bien directement au permanganate que par le sulfate ferreux. Il n'y a plus de perphosphate, mais de l'eau oxygénée.

b) *Electrolyse d'une solution de borax N/10.*

Au départ de pH de la solution est de 9,5.

Le rendement en eau oxygénée dans l'oxygène a été de 95 0/0;

c) *Electrolyse d'une solution de baryte N/10.*

pH de 13.

On sait qu'en ajoutant de l'eau oxygénée à une solution fraîche de baryte en excès il précipite, plus ou moins rapidement, du peroxyde hydraté $\text{BaO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (49).

On se trouve donc dans des conditions très favorables pour stabiliser toute l'eau oxygénée formée.

En fait, en électrolyse par étincelle, dans l'oxygène, on trouve par analyse au permanganate après addition d'acide chlorhydrique :

1° En solution, un pourcentage d'oxydation nulle;

2° Dans le précipité, un pourcentage d'oxydation inférieur à 12 0/0.

On voit qu'il ne s'est formé que très peu de BaO_2 ; la réaction $2\text{OH} = \text{H}_2\text{O}_2$ ne se produit que faiblement en solution alcaline.

Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

Nature du sel	Normalité	pH au début de l'électrolyse	Atmosphère en contact	Rendement en H_2O_2 , 0/0	Rendement en O_2 , total 0/0
SO_4Na_2	N/10	7	H_2	140	140
			O_2	210	210
NO_3K	N/10	7	H_2	140	140
			O_2	210	210
$\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$	N/10	4,8	O_2	230	230
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	N/10	2	O_2	300	300
ClNa	N/10	7	H_2	80	80
			O_2	90	90
PO_4HR_3	3 N	9	O_2	125	125
$\text{B}_2\text{O}_3\text{Na}_2$	N/10	9,5	O_2	95	95
$(\text{OH})_2\text{Ba}$	N/10	15	O_2	10	10

Dans l'eau pure le rendement en eau oxygénée est, d'après M. Klemenc, de 35 0/0 (11, p. 368).

Formation de peroxydes.

L'électrolyse par étincelle ne donne, comme on l'a vu, de persels ni avec les borates, ni avec les phosphates, mais conduit à la formation d'eau oxygénée.

La production de peroxydes, en électrolyse par étincelle, m'était donc tout d'abord apparue comme une réaction secondaire résultant de l'action de l'eau oxygénée sur les sels (42).

Cependant l'électrolyse par étincelle de solutions concentrées de sels métalliques peut donner directement des peroxydes : M. Klemenc (10, p. 355), en particulier, a montré que, dans la vapeur d'eau, les solutions de MnCl_2 , $(\text{ClO}_2)_2\text{Mn}$, $(\text{NO}_2)_2\text{Pb}$, NO_2Ag , SO_4Ag , et des sels de chrome trivalents, donnaient des peroxydes au pôle positif. Il ne s'en forme pas avec les solutions de nickel et de cobalt.

J'ai vérifié que dans l'hydrogène :

a) Une solution de SO_4Mn N/10 ne donne que de l'eau oxygénée au pôle positif;

b) Une solution de SO_4Mn N, neutre ou en solution d'acide sulfurique N/10, donne un dépôt abondant de MnO_2 . Résultat d'autant plus intéressant qu'en solution neutre, l'eau oxygénée ne donne pas de peroxyde avec le sulfate de manganèse. Il s'agit donc d'une oxydation directe par les oxhydriles;

c) Il m'a été impossible d'obtenir un peroxyde avec le sulfate de cobalt, même en solution 5N et dans l'oxygène.

Conclusions.

Ainsi, la formation d'eau oxygénée au pôle positif varie essentiellement avec la nature du sel électrolysé, et, du point de vue du rendement, on peut distinguer trois catégories de sels :

1° *Sulfates, nitrates, phosphates monobasiques.* — Ils donnent dans les conditions

de mes expériences un rendement en H_2O_2 de 220 0/0 dans l'oxygène, et de 140 0/0 dans l'hydrogène.

Les anions de ces sels n'ont pas d'influence sur le rendement.

MM. Klemenc et Kantor (11, p. 368) ont montré de même que dans l'électrolyse des sulfates, les cathions, en dehors du cation H^+ (acidité), n'influençaient pas le rendement.

2° *Acétates et acide acétique* conduisant, malgré leur destruction, à un rendement de l'ordre de 300 0/0 dans l'oxygène.

3° *Chlorures et sels à pH alcalin*, donnant un rendement beaucoup plus faible en H_2O_2 , par suite des deux actions suivantes :

a) Catalyse négative de la réaction $2OH = H_2O_2$, catalyse d'autant plus poussée que le pH de la solution est plus élevé;

b) Destruction lente de l'eau oxygénée formée.

Les rendements en eau oxygénée varient également avec la nature de l'atmosphère en contact : dans l'hydrogène, les rendements sont en moyenne de 35 0/0 inférieurs à ceux qu'on obtient dans l'oxygène.

Ceci semble être une preuve que l'hydrogène moléculaire ou atomisé par l'étincelle, réagit partiellement sur les OH qui sont formés dans l'étincelle, et sur la tache lumineuse, c'est-à-dire dans tous les endroits où ce gaz peut accéder facilement.

Enfin, les conditions de formation des peroxydes sont tout à fait différentes en électrolyse plongeante et en électrolyse par étincelle. Dans le second cas, les persels sont difficiles à préparer, l'action catalytique du métal de l'électrode disparaît, mais il apparaît des réactions nouvelles dues à l'influence spécifique de l'étincelle.

II. ACIDITÉ FORMÉE AU PÔLE POSITIF.

Acidité proprement dite.

Par électrolyse des solutions, des ions en quantité équivalente à la loi de Faraday arrivent à la surface de séparation liquide-gaz.

Ces ions vont être en présence d'une part de la vapeur d'eau et du gaz de l'atmo-

Ces ions vont être en présence d'une part de la vapeur d'eau et du gaz de l'atmosphère en contact, et d'autre part des produits formés par l'étincelle : H_2O_2 , H et OH , O , produits d'atomisation de l'atmosphère en contact, etc.

Il est d'un intérêt capital pour comprendre le mécanisme d'électrolyse par étincelle de savoir comment et quand on peut, malgré tous ces produits en présence, établir le bilan faradique.

En vue de cela Makowetzky (5) opérait dans les atmosphères d'azote : la différence entre tous les produits d'oxydation et de réduction à l'anode était équivalente à la quantité d'hydrogène dégagée au pôle négatif et la loi de Faraday s'appliquait.

Mais cette méthode a l'inconvénient de ne donner aucun éclaircissement sur les réactions qui se sont produites. C'est pourquoi j'ai jugé plus intéressant d'électrolyser des solutions de sels neutres et de mesurer l'acidité formée au pôle positif.

L'acidification anodique est, en effet, une des réactions les plus générales de l'électrolyse ; avec électrodes plongeantes, par exemple, de nombreux sels donnent à l'anode d'une part un dégagement d'oxygène et d'autre part de l'acide qui se dissout dans la solution.

Cependant, même en électrolyse plongeante, quand on mesure l'acidité anodique ou l'alcalinité cathodique on ne trouve jamais une quantité de produits équivalente à celle de l'hydrogène dégagé au voltamètre.

Voici, par exemple avec notre appareillage (mais les deux électrodes plongeant dans la solution), les rendements en soude donnés par une solution de SO_4Na , N/10.

Les dosages ont été faits par une solution d' ClH N/10 avec l'hélianthine comme indicateur.

H_2 du voltamètre.....	10 cm ³	27 cm ³	38 cm ³	50 cm ³	70 cm ³
NaOH mesuré.....	104 9/0	100 0/0	95 0/0	93 0/0	92 0/0

L'hélianthine étant un indicateur à zone de virage acide, on comprend qu'au début la quantité de soude mesurée soit en léger excès sur la théorie. Mais le rendement tombe rapidement, au fur et à mesure que l'électrolyse se poursuit.

De même à l'anode, une solution de SO_4Na , N/10 donne en électrolyse plongeante un rendement de 90 0/0 pour 40 cm³ d'hydrogène dégagée au voltamètre.

Cette diminution du rendement est due aux deux causes suivantes :

1° La diffusion vers la cathode de l'acide anodique et vers l'anode de l'alcali cathodique et la neutralisation qui en résulte. L'agitation augmente encore cette diffusion ;

2° La mobilité très élevée des ions H^+ de l'acide anodique et des ions OH^- de

l'alcali cathodique. Étant beaucoup plus mobiles que les ions constitutifs des sels, ils les remplacent dans la conduction à travers le liquide; en pure perte pour le rendement l'ion H^+ disparaît du bûcher anodique et l'ion OH^- du bûcher cathodique.

Ainsi les acides et les bases obtenues en électrolyse se détruisent en partie dès leur formation et les rendements qu'on obtient par acidimétrie ou alcalimétrie sont donc toujours inférieurs à la théorie.

Pour éviter ces inconvénients j'ai placé en série dans un circuit électrique l'électrolyseur proprement dit et un appareil de format identique, mais avec électrodes plongeantes, suivant le schéma indiqué (fig. 10).

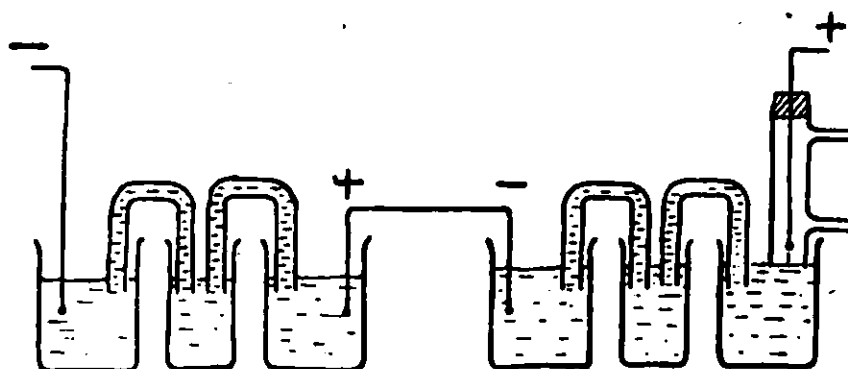


FIG. 10. — Électrolyseurs en série.

Avec cet appareillage la diffusion et le transport des ions sont de même ordre dans les deux électrolyseurs, et en électrolysant les mêmes solutions on peut donc comparer l'acidité obtenue dans les deux vases anodiques.

Les électrolyses se faisaient avec des intensités de 30 à 40 mA, la température étant maintenue inférieure à 10° , et l'on dégageait toujours de 40 à 50 cm³ d'hydrogène au voltamètre. Pour connaître l'influence de l'atmosphère en contact, le tube à gaz était parcouru par des courants d'hydrogène ou d'oxygène.

L'acidité obtenue était mesurée par une solution de soude N/10 avec un indicateur approprié.

Pour la détermination du rendement on comparait :

1° Les nombres d'équivalents dus à l'acidité en électrolyse plongeante et en électrolyse par étincelle;

2° Le nombre d'équivalents obtenus en électrolyse plongeante ou en électrolyse par étincelle au nombre d'équivalents donnés par le coulomètre en série.

Voici les résultats obtenus :

1° Électrolyse d'une solution de SO_4Na , N/10.

En électrolyse plongeante, les dosages au sulfate ferreux montrent qu'il ne se forme pas de persulfate : il n'y a, donc, avec anode plongeante qu'un dégagement d'oxygène et la formation d'acide sulfurique.

Dosage de l'acidité des solutions avec l'hélianthine comme indicateur.

Atmosphère en contact	Rendement plongeant	Rendement étincelle	Rapport des rendements $\frac{\text{étincelle}}{\text{plongeant}}$
H_2	01 0/0, 88 0/0	94 0/0, 92 0/0	103 0/0, 105 0/0
O_2	91 0/0, 88 0/0	95 0/0, 94 0/0	106 0/0, 108 0/0

Le léger excès d'acidité que l'on trouve en électrolyse par étincelle vient de l'acide nitrique donné au contact de l'étincelle par l'air dissous en solution. Au contact d'eau oxygénée l'acide nitreux ne pourrait subsister; d'ailleurs l'hélianthine n'est pas décomposée.

2° Électrolyse d'une solution de PO_4KH , N/10.

Hélianthine comme indicateur.

L'acidité est du même ordre que dans le cas du sulfate; l'effet tampon empêche de juger avec grande précision de la fin du virage.

3° Électrolyse d'une solution de NO_3K , N/10.

On constate une odeur marquée de vapeurs nitreuses au tube à dégagement. Pas de décoloration de l'hélianthine.

Atmosphère en contact	Rendement plongeant	Rendement étincelle	Rapport des rendements $\frac{\text{étincelle}}{\text{plongeant}}$
H_2	86 0/0	72 0/0	85 0/0
O_2	86 0/0, 91 0/0	91 0/0, 99 0/0	107 0/0, 110 0/0

Ici l'influence de l'atmosphère en contact est très marquée : l'acidité, dans l'oxygène en léger excès sur celle qu'on obtient en électrolyse plongeante, baisse nettement dans l'hydrogène.

4° Électrolyse d'une solution de ClNa N/10.

Avec anode plongeante en platine, on obtient un dégagement considérable de chlore, et l'hélianthine est complètement décolorée.

En électrolyse par étincelle, la solution n'a aucune odeur de chlore et l'hélianthine y garde ses propriétés d'indicateur. Cependant, à la sortie du tube à gaz on sent une légère odeur de chlore. Dans la vapeur d'eau, M. Klemenc (14, p. 7) a observé les mêmes phénomènes : pas de chlore libre en solution mais du ClO_2 dans les gaz.

Résultat : dans l'oxygène : acidité de 88,85 et 80 0/0; dans l'hydrogène : acidité de 92 0/0 et 91 0/0.

Ainsi, en électrolyse par étincelle, et, bien qu'il se produise en même temps de l'eau oxygénée, une solution de chlorure de potassium donne à l'anode une formation quantitative d'acide chlorhydrique alors qu'en électrolyse plongeante on a un dégagement de chlore et une acidité résiduelle très faible.

Pour les chlorures, à l'inverse des nitrates, le rendement est plus élevé dans l'hydrogène. L'acide chlorhydrique s'oxyde en effet facilement et, au contraire, l'acide nitrique est aisément réductible.

5° Électrolyse des bromures et des iodures.

En électrolyse par étincelle, une solution de BrNa N/10 donne immédiatement a coloration du brome au pôle positif. Une solution de IK N/10 donne dans l'oxygène des rendements en iode de 95 et 73 0/0. Antérieurement, Klupfel (4) avait également observé la production quantitative d'iodure au pôle positif. L'acidité disparaît donc : rien d'étonnant d'ailleurs, l'eau oxygénée détruisant les acides bromhydrique et iodhydrique dès leur formation.

6° Électrolyse des acétates.

On sait qu'en électrolyse plongeante les solutions diluées d'acétates alcalins donnent à l'anode de l'acide acétique et des hydrocarbures (réactions dites de Kolbe). Cette formation d'hydrocarbures s'interprète généralement par la décomposition d'un peroxyde intermédiaire instable (51).

Pour savoir ce que devenait l'acidité en électrolyse par étincelle, j'ai électrolyse des solutions d'acétate de sodium N/5 et N.

L'acide acétique obtenu était tiré par de la soude en présence de phtaléine, après avoir chassé par ébullition le gaz carbonique contenu dans la solution.

Résultats obtenus :

Atmosphère en contact	Concentration	Rendement étincelle	Rendement plongeant
O_2	N/5	10 à 15 0/0	55 à 75 0/0
	N	30	55
H_2	N/5	38	70

Ainsi, en électrolyse par étincelle, l'acide acétique est détruit dès sa formation. La destruction est plus importante dans l'oxygène que dans l'hydrogène.

Tous ces résultats sont consignés dans le tableau suivant :

Nature du sel	Normalité	Atmosphère gazeuse	Rendement en acidité par rapport au coulomètre		Rapport des rendements étincelle / plongeant
			plongeant	étincelle	
			0/0	0/0	0/0
SO_3Na_2	N/10	H_2	90	93	104
SO_3Na_2	N/10	O_2	90	97	107
NO_3K	N/10	H_2	86	80	87
NO_3K	N/10	O_2	86	92	106
$\text{PO}_3\text{H}_2\text{K}$	N/10	O_2	90	92	103
ClNa	N/10	H_2	Dég. de Cl	91	
ClNa	N/10	O_2	Dég. de Cl	85	
IK	N/10	O_2	nulle	nulle	
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$	N/5	H_2	70	30	
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$	N/5	O_2	55 à 75	10 à 15	
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$	N	O_2	80	30	

Décomposition des sels.

On a vu que l'acide obtenu à l'anode peut être entièrement décomposé par l'étincelle. C'est le cas des iodures ou des acétates. Mais en plus le sel lui-même peut être détruit en proportion considérable.

M. Klemenc a publié de nombreux travaux sur ces questions. Les tableaux de l'introduction résument les résultats obtenus par lui et ses collaborateurs.

On peut voir sur ces tableaux que la réduction du chlorate de potassium peut atteindre 500 0/0 du rendement faradique, l'oxydation des sulfites et bisulfites 0,14 M atteint 480 0/0, celle de l'hydrosulfite 0,005 M 320 0/0.

Conclusion.

Ces résultats montrent que, du point de vue de l'acidité obtenue, on peut distinguer trois catégories de sels :

1° Sulfates, nitrates, phosphates qui donnent au pôle positif une acidité vérifiant sensiblement la loi de Faraday.

Les acides formés sont soumis aux mêmes causes de décomposition qu'en électrolyse plongeante : diffusion, transport des ions.

Il est remarquable que les chlorures alcalins ne donnent aucune trace de chlore en solution et que l'acide chlorhydrique soit obtenu quantitativement.

Ainsi pour cette première catégorie le bilan de l'électrolyse est très facile à établir : Formation d'une part d'eau oxygénée en grande partie due à l'étincelle, et, d'autre part, d'acide dont la production suit la loi de Faraday ;

2° Bromures, iodures, acétates donnant une acidité très faible ; l'étincelle décomposant l'acide formé ;

3° Sels facilement réductibles ou oxydables ; ils jouent le rôle de récepteur par rapport aux produits de l'étincelle et augmentent considérablement le rendement des réactions d'oxydation et de réduction.

On voit également que l'atmosphère en contact peut exercer une légère action destructive sur l'acidité obtenue : l'acidité diminue dans l'oxygène pour les chlorures et les acétates et dans l'hydrogène pour les nitrates.

Ainsi, dans l'électrolyse par étincelle, la loi de Faraday est vérifiée d'une manière très satisfaisante au pôle positif pour les sels suivants : sulfates, nitrates, phosphates et chlorures et le produit de l'électrolyse est un acide dans le cas où ce dernier persiste en présence de l'étincelle et des produits qu'elle forme.

N° 98 ter. — L'électrolyse par étincelle (3^e mémoire). — Réactions au pôle négatif et conclusions générales ; par M. Pierre de BECO (1.2.40).

On a montré qu'au pôle négatif :

a) La formation d'oxyde au sein même de leurs solutions salines fournissait une nouvelle méthode, simple et générale, de préparation des sels basiques ;

b) En faisant varier l'atmosphère en contact ; on pouvait obtenir toute une gamme de produits peroxydés ou réduits ;

c) Même en solution alcoolique, le chlorure cuivrique donnait la formation d'oxyde CuO et non de métal ;

d) La loi de Faraday était vérifiée d'une manière tout à fait générale pour la formation d'oxydes.

Placard 5.

NATURE DES PRODUITS OBTENUS AU PÔLE NÉGATIF.

Formation de sels basiques. — Tous les auteurs sont d'accord sur le fait que, en dehors des solutions des sels de métaux très nobles, l'électrolyse par étincelle de solutions de sels métalliques ne conduit pas au pôle négatif à un dépôt de métal, mais à la formation d'oxyde. Les oxydes ainsi formés au sein de leurs solutions salines peuvent réagir sur celles-ci et donner des sels basiques. L'électrolyse par étincelle fournit donc une nouvelle technique générale pour la formation de sels basiques.

D'autre part, au point de vue de l'étude du rendement faradique et de la compréhension des phénomènes qui se passent à la cathode, il était d'un très grand intérêt de connaître la nature des précipités et leur évolution en solution en fonction de la concentration et du temps de contact.

En vue de préciser ces points particuliers, j'ai étudié les solutions de chlorure de zinc, de sulfate de nickel, et de sulfate de cuivre :

1° *Cas du chlorure de zinc.* — De nombreux auteurs (52 à 60) ont étudié la formation des oxychlorures de zinc ; pour des solutions de chlorure de concentration inférieure à 500 g pour 1.000 g de solution les auteurs attribuent aux sels basiques obtenus des formules variant entre Cl_2Zn , 5 OZn , 8 H_2O (Holland, André) (52, 57) et Cl_2Zn , 4 OZn , 5 H_2O (Feitknecht, Hayek) (58, 59).

En solutions plus concentrées, il se forme le sel basique Cl_2Zn , OZn , avec 1 ou $2\text{H}_2\text{O}$ de constitution.

J'ai étudié la nature des précipités obtenus pour des solutions de chlorure de zinc de concentration comprise entre 8 et 400 g pour 1.000.

Mode opératoire. — L'oxyde de zinc est nettement soluble dans les solutions de son chlorure; aussi est-il nécessaire de saturer d'oxyde la solution avant d'électrolyser. Pour réaliser un contact intime de la solution avec le précipité, on met le tout à tourner pendant une huitaine de jours dans des flacons bouchés; on filtre; la solution ainsi obtenue est prête pour l'électrolyse.

Electrolyse proprement dite. — Les électrolyses se faisaient dans l'oxygène (pour éviter l'acide nitreux), avec agitation du liquide; l'intensité du courant étant de 40 mA.

Nature des précipités obtenus. — Les solutions à 8 g pour 1.000 donnent immédiatement un précipité blanc sous forme de grumeaux épais.

Pour les solutions à 80 g pour 1.000, on doit attendre qu'il se soit dégagé de 5 à 10 cm^3 d'hydrogène au voltamètre pour que prenne naissance un précipité contenant encore de légers grumeaux, mais dont la majeure partie est constituée d'une poudre blanche très fine.

Les solutions à 150 g pour 1.000 donnent, après dégagement de 15 à 20 cm^3 d'hydrogène au voltamètre, une poudre blanche très fine adhérant aux parois du bécber.

Les solutions à 400 g pour 1.000 avaient été soigneusement saturées d'oxyde. Cependant, même après 10 heures d'électrolyse (150 cm^3 d'hydrogène au voltamètre), on n'a pu recueillir aucune trace de précipité au fond du bécber cathodique. Pendant l'électrolyse, il se forme sous la cathode quelques traces de poudre blanche, mais elles se redissolvent immédiatement. Après trois ou quatre jours de repos, il se précipite un peu de poudre dont la formule correspond à celle d'un sel basique, mais on ne peut attribuer avec certitude la formation de ce produit à l'électrolyse plutôt qu'à l'évaporation de la solution, ou à des diminutions de solubilité par baisse de température.

Traces de métal dans le précipité. — Avec ces mêmes solutions en électrolyse plongeante et sur une cathode de platine, on obtient un dépôt noir de zinc métallique.

En électrolyse par étincelle, au contraire, les solutions diluées donnent à la cathode des dépôts entièrement blancs, les solutions très concentrées, filtrées de suite après électrolyse, ne laissent sur filtre aucune trace de solide. Il n'y a donc pas de formation de zinc métallique. Cependant, pour des intensités supérieures à 30 mA il se forme, comme cela a déjà été dit, sur les parois du tube à gaz et à la surface de la solution une couche de platine noir. Ce platine passe en partie dans le précipité et le noircit.

Mais le platine est insoluble dans l'acide chlorhydrique dilué, on peut donc en débarrasser très facilement le précipité, lors de l'analyse, par filtration après attaque par l'acide chlorhydrique.

Par calcination du filtre, on pèse la quantité formée : elle n'a jamais dépassé 5 mg.

Durée de l'électrolyse. — Pour faciliter les analyses, on désirait avoir de 200 à 300 mg de OZn dans le précipité; sous 40 mA, et en supposant un rendement de 85 0/0 en oxyde, le calcul montre que l'électrolyse doit durer de quatre à six heures. Pour que le précipité formé en fin d'électrolyse soit resté un temps suffisant en contact avec la solution, on agite encore deux heures après la fin de l'électrolyse. Quand on désire un contact plus prolongé et plus intime, on met la solution avec le précipité à tourner pendant une huitaine de jours dans des flacons bouchés.

Volumes des solutions. — Dans le cas des solutions concentrées, pour obtenir une saturation rapide de la solution en oxyde, et pour éviter des filtrations trop longues, on électrolyse au maximum 300 cm^3 de solution.

Au contraire, pour des solutions à 8 g pour 1.000, le précipité d'oxyde étant formé aux dépens même de la solution, pour éviter une baisse trop importante de la teneur en zinc à la cathode, on électrolyse au moins 1.200 cm^3 de solution.

Analyse. — Une fois la durée de contact de la solution avec le précipité jugée suffisante, on laisse décanter une demi-heure, puis on filtre le précipité sur verre fritté, en aspirant la solution à la trompe.

Pour les solutions, le dosage du chlore était fait par la méthode de Charpentier et Volhard, en présence d'acide acétique, celui du zinc par l'oxyde de mercure. Pour les précipités, le dosage du chlore était fait par gravimétrie à l'état de ClAg ; celui du zinc à l'oxyde de mercure ou au phosphate suivant les indications très précises de Bail et Agruss (62).

Application de la méthode des restes. — Une fois les analyses de la solution et du précipité terminées, il suffit, à l'aide d'un diagramme, d'appliquer la méthode des

restes de Schreinemakers (60) pour savoir s'il s'est formé par électrolyse un oxychlorure ou de l'hydroxyde.

On a utilisé la représentation du diagramme triangulaire; les trois sommets du triangle représentent les corps pur Cl_2Zn , OZn , H_2O , et les coordonnées des points représentatifs de la solution et du précipité sont fournies par des parallèles aux trois côtés du triangle.

Pour obtenir avec certitude la formule du précipité théorique, il faut que le produit analysé contienne très peu de solution; de cette manière, sur le diagramme, les points caractéristiques du produit analysé et du précipité théorique sont voisins et le point de rencontre des droites: solution-précipité peut être déterminé avec précision grâce à un petit nombre d'expériences.

D'autre part, quand il se forme un mélange d'hydroxyde et de sel basique, la méthode des restes n'a plus grande signification; cependant, si le produit analysé ne contient plus que très peu de solution, sur le diagramme le précipité théorique se trouvera sur la droite solution-précipité très peu au delà du produit analysé; on voit donc que, si le produit solide analysé contient peu de solution, on peut, sans aucun lavage qui risque de détruire le précipité, connaître, avec une précision suffisante, la formule du précipité théorique.

Dans le cas de solutions concentrées, on voit sur le diagramme que le précipité obtenu sur verre fritté ne reste imprégné que de très peu de solution. Au contraire, pour les solutions à 8 g pour 1.000, le précipité grumeleux laissé sur filtre retient encore au moins 300 0/0 de solution. Il est alors nécessaire d'extirper la majeure partie de la solution contenue dans le précipité.

En passant le précipité sous presse entre feuilles de papier ou de toile avec des pressions de l'ordre de 4.000 kg par cm^2 , le produit obtenu n'est plus imbibé que de très peu de solution.

Cette technique de la presse a été utilisée antérieurement par M. Chassevent (61) pour l'étude de l'oxychlorure de magnésium.

Résultats obtenus.

Constituants	Sel de Holland (57) Cl_2Zn , 5 OZn , 8 H_2O	Sel de Feitknecht, sel d'Hayek (58, 59) Cl_2Zn , 4 OZn , 5 H_2O
Cl_2Zn	198	247
OZn	591	549
H_2O	210	163

Dans ce tableau, et sur le diagramme, les proportions pondérales sont exprimées en millièmes.

Agitation après électrolyse	1 ^{er} Essai 2 heures agitation		2 ^e Essai 2 jours agitation		3 ^e Essai 2 heures agitation	
	Solution	Précipité	Solution	Précipité	Solution	Précipité
Cl_2Zn	78,7	158	92	193	145,5	233
OZn	2,3	272,7	1,5	376	2,7	436
H_2O	914	569,3	906,5	431	851,0	331

Constituants	Solutions	1 ^{er} Précipité 2 heures agitation	2 ^e Précipité 2 heures agitation	3 ^e Précipité 8 jours agitation	4 ^e Précipité 8 jours agitation
Cl_2Zn	Toutes solutions	48	167	52	170
OZn	à 8 g./1.000	149	553	113	521
H_2O		802	280	805	309

Solution à 8 g de Cl_2Zn pour 1.000; précipité lavé trois fois à l'eau glacée avec centrifugation intermédiaire: Analyse du précipité: $\text{Cl}_2\text{Zn} = 200$, $\text{OZn} = 600$, $\text{H}_2\text{O} = 200$.

Tous ces résultats sont, consignés sur le diagramme (fig. 11).

Interprétation des résultats. — Sur le diagramme on voit que:

A. — Pour des solutions à 80,09 et 145,5 g de Cl_2Zn pour 1.000, le précipité obtenu, après deux heures d'agitation comme après deux jours, a une formule très voisine de celle du sel basique de Hayek et Feitknecht (58, 59).

L'électrolyse par étincelle a donc permis de préparer sans difficulté ce sel basique.

B. — Pour des solutions à 8 g pour 1.000:

a) La droite solution-précipités, obtenue après deux heures d'agitation de la

solution avec le précipité, ne laisse aucun doute sur le fait que, par électrolyse, il ne s'est formé ni de l'hydroxyde, ni le sel basique de Hayek (59);

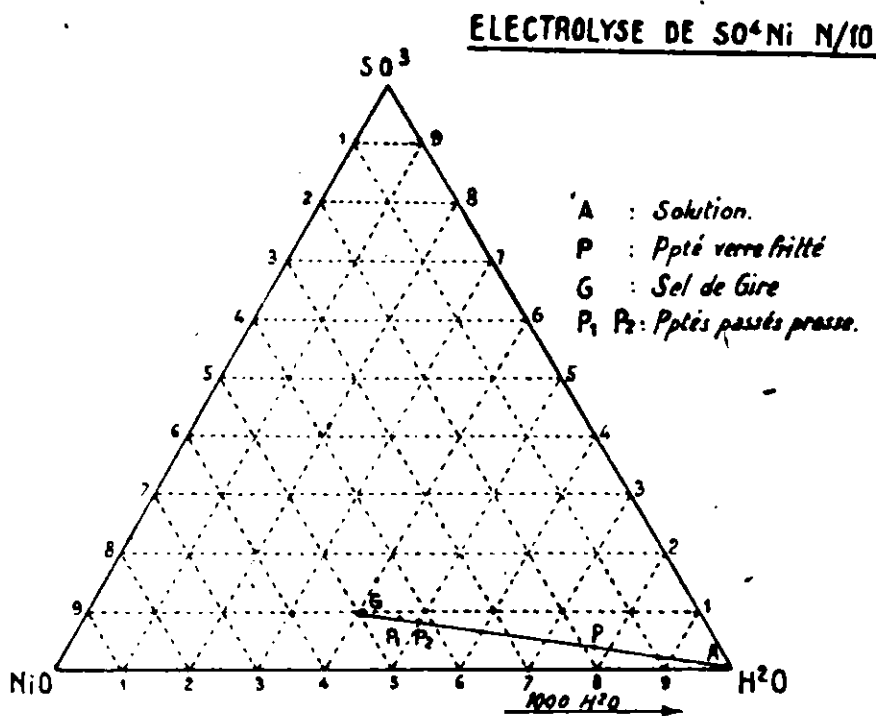


FIG. 11.

b) La droite solution-précipités, obtenue après huit jours d'agitation de la solution avec le précipité, s'écarte nettement de la droite précédente pour se rapprocher de la zone des oxychlorures. De plus, cette droite aboutit au sel basique obtenu par Holland, et aussi par André (62, 57) : $\text{Cl}_2\text{Zn}, 5\text{OZn}, 8\text{H}_2\text{O}$. Ceci montre qu'après huit jours d'agitation, le précipité, contenant primitivement beaucoup plus d'hydroxyde, s'est transformé au contact de la solution soit en un mélange de sel basique de Hayek (59) et d'hydroxyde, soit, ce qui est beaucoup plus vraisemblable, en sel basique de Holland et André (52, 57);

c) Après deux heures de contact avec la solution, le précipité d'électrolyse a été filtré, lavé trois fois à l'eau glacée avec centrifugation intermédiaire, puis séché dans le vide sulfurique.

Le produit ainsi obtenu est représenté par le point F sur le diagramme. Ce point est très voisin du point P, caractéristique du sel de Holland (57); ceci confirme que le précipité des solutions de Cl_2Zn à 8 g pour 1.000 est probablement le sel basique de Holland (57).

2° *Electrolyse des solutions de sulfate de nickel.* — J'ai électrolysé des solutions de sulfate de nickel sous courant d'azote avec agitation; l'intensité étant de 30 mA.

Nature des précipités obtenus. — Les solutions de SO_4Ni N/10 donnent un précipité grumeleux très abondant vert clair.

Les solutions de SO_4Ni N, même saturées d'oxyde antérieurement, ne donnent aucun précipité pendant l'électrolyse. Au bout d'une huitaine de jours il précipite une poudre très fine vert clair.

On a observé pour les solutions de chlorure de zinc ce même phénomène de sursaturation.

On peut affirmer que les précipités ne contiennent pas de nickel métallique. En effet, les électrolyses avec électrodes plongeantes conduisent à la cathode à un dépôt noir très lentement soluble dans l'acide chlorhydrique; ici, les solutions normales filtrées de suite après électrolyse ne laissent sur filtre aucun résidu, les solutions N/10 donnent un précipité vert-clair entièrement et rapidement soluble dans l'acide chlorhydrique dilué.

Analyse des précipités. — Je n'ai analysé que les solutions N/10; les solutions N m'ayant donné un poids de précipité trop faible.

Analyse, d'une part, de la solution; d'autre part, du précipité obtenu sur verre fritté, et enfin d'une partie du précipité passé à la presse sous pression de 4.000 kg-cm².

Dosage du nickel par électrolyse ou à la diméthylglyoxime.

Dosage du SO_4 à l'état de SO_4Ba .

Pour le premier essai, les analyses ont été faites deux jours après électrolyse; pour le deuxième essai, un mois après l'électrolyse.

Résultats des essais. — On a utilisé la représentation sur diagramme triangulaire. Les trois sommets du triangle représentent les corps purs : SO_3 , NiO , H_2O . Les proportions pondérales des corps sont en millièmes.

Constituants	1 ^{er} Essai			2 ^e Essai	
	Solution	Solution + précipité	Précipité	Solution	Précipité
SO_3	3,6	40	90	3,6	83
NiO	3,4	180	456	3,4	417
H_2O	993	780	490	993	500

Formule du sel de Gire (63 à 66) :
 SO_3 , 5 NiO , 17 H_2O soit : $\text{SO}_3 = 105$, $\text{NiO} = 490$, $\text{H}_2\text{O} = 405$.
 Tous ces résultats sont consignés sur le diagramme (fig. 12).

ELECTROLYSE DES SOLUTIONS DE CHLORURE DE ZINC

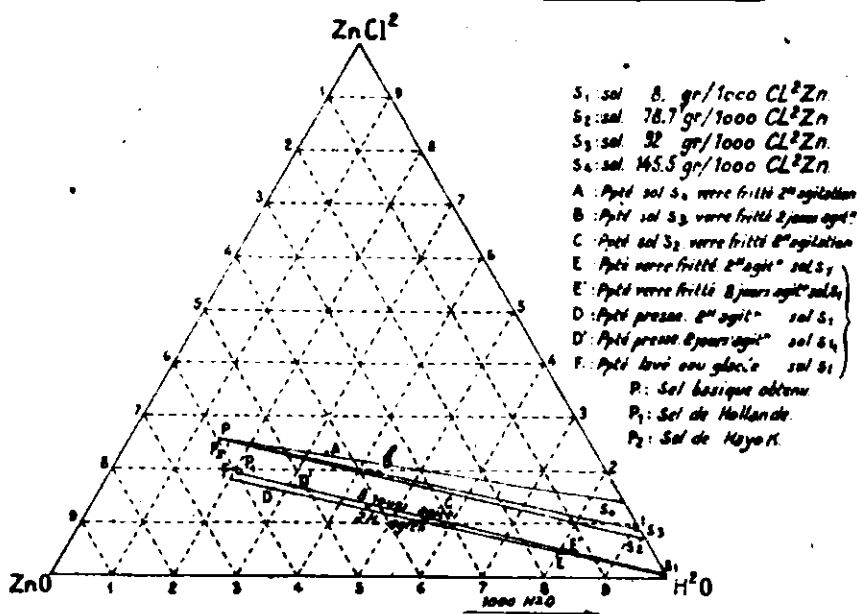


FIG. 12.

Sur le diagramme, le point G est caractéristique du sel de Gire (63 à 66) obtenu par action du magnésium ou de la magnésie sur les solutions même diluées de sulfate de nickel.

On voit que la droite APP₁P₁ qui joint la solution aux divers produits analysés est légèrement en dessous du point G.

De plus, le point P₁ correspond à un précipité où le rapport moléculaire SO_3/NiO est de 5,3.

On obtient donc avec des solutions N/10 un précipité légèrement plus basique que le sel de Gire : c'est très probablement un mélange de sel basique de Gire et d'hydroxyde.

Remarque. — M. Gire (63 à 66) signale, effectivement, que dans les solutions N/10 le sel basique est légèrement hydrolysé.

3^e Electrolyse des solutions de sulfate de cuivre. — Dans l'électrolyse par étincelle des solutions de sulfate de cuivre N/10, la teneur en SO_3 du précipité laissé sur filtre est beaucoup trop considérable pour qu'il s'agisse d'une simple absorption du sel par l'hydroxyde; de plus, le précipité blanc-bleu obtenu est par lui-même caractéristique du sel basique tétracuvrique SO_3 , 4 CuO , 6 H_2O . J'ai donc jugé inutile de faire une étude systématique.

Conclusion. — De cette série d'expérience on peut conclure tout d'abord que l'électrolyse par étincelle fournit une nouvelle méthode simple et générale pour l'obtention des sels basiques.

On évite l'apport de cathions étrangers au métal étudié, avantage certain sur la précipitation par les alcalis; la saturation de l'oxyde électrolytique en solution, et par conséquent, l'équilibre oxyde-solution, est plus rapide et plus poussé que lorsque cet oxyde vient de préparations spéciales.

Enfin, la vitesse de formation de l'oxyde est en partie réglable par l'intensité du courant.

Cependant, l'application de la méthode des restes est sujette à des causes d'erreur parfois difficilement éliminables; on ne peut éviter des traces d'acide nitreux; par contact avec l'air le gaz carbonique réagit également; des traces de platine passent dans le précipité, mais, surtout, dans les solutions très concentrées, il est très difficile de faire cesser les sursaturations et de saturer complètement la solution en oxyde.

Ce travail permet en plus de tirer des conclusions très importantes sur l'étude des produits obtenus en fonction de la concentration de la solution. D'abord, il n'apparaît pas de métal dans les électrolyses par étincelle sous courant d'azote ou d'oxygène et quelle que soit la concentration de la solution. D'autre part, on n'a pas observé, en dehors de la formation d'acides nitreux et nitriques, de phénomènes secondaires dus à l'étincelle: on n'a jamais obtenu que la formation d'oxydes qui précipitent ou saturent la solution.

Enfin, l'électrolyse par étincelle permet de saturer facilement la solution en oxyde et en sel basique. En particulier, les solutions de chlorure de zinc avaient été saturées antérieurement d'oxyde par huit jours d'agitation, cependant on n'a pu faire précipiter les solutions à 350 g pour 1.000 et les solutions à 80, 90 et 150 g, pour 1.000 ne commencent à précipiter qu'après dégagement d'au moins 10 cm³ d'hydrogène au voltamètre. Il est normal d'ailleurs qu'en électrolyse par étincelle l'oxyde commence par saturer entièrement la solution avant de précipiter puisque cet oxyde prend naissance aux dépens même de la solution et qu'il se forme lentement. Mais, comme on le verra plus loin, une des grandes difficultés pour obtenir, par simple pesée de l'oxyde précipité, un rendement électrolytique convenable en électrolyse par étincelle, vient de ces saturations ou sursaturations d'oxydes en solution.

Influence de l'atmosphère en contact sur la nature des précipités obtenus.

L'atmosphère en contact peut agir sur les dépôts cathodiques, soit directement, soit par l'intermédiaire des produits qu'elle donne, au contact de l'étincelle, et qui passent en solution. Par exemple, dans l'air et sous courant d'azote, comme on l'a vu, des quantités considérables d'acides nitreux et nitrique, passent en solution et redissolvent l'hydroxyde. Dans ce travail, j'ai étudié l'influence des courants d'oxygène et d'hydrogène sur la nature des précipités obtenus à la cathode.

1^o *Courant d'oxygène.* — Il facilitera, à la cathode, la formation des peroxydes. Sous oxygène, une solution neutre de sulfate manganeux donne à la cathode un dépôt grumeleux brun caractéristique du bioxyde de manganèse hydraté. De même, une solution de sulfate cobalteux laisse déposer un peroxyde noir qui, par action de l'acide chlorhydrique, donne un dégagement de chlore.

2^o *Courant d'hydrogène.* — Il occasionne de légères réductions. Dans le cas du sulfate de cuivre on observe la formation du précipité blanc-bleu caractéristique du sel basique, mais avec quelques pellicules brunes dues à la réduction métallique. De même, pour le sulfate de cobalt, le précipité est un hydroxyde grumeleux bleu-brun, mais avec quelques points métalliques noirs. Dans le cas des solutions concentrées de chlorure de zinc, l'hydroxyde ne précipite pas, mais sursature la solution; sous courant d'hydrogène, il se forme alors une faible quantité de métal noircissant la solution. Enfin, dans le cas du sulfate manganeux, le précipité formé sous l'étincelle est l'hydroxyde manganeux entièrement blanc; au contact de l'air dissous en solution, il s'oxyde et brunit lentement.

Conclusion. — De cette étude résulte d'abord le fait important que, même sous courant d'hydrogène, on observe la formation des hydroxydes à la cathode. Les hydroxydes ne proviennent donc pas d'une oxydation par l'atmosphère en contact.

Mais l'atmosphère en contact est susceptible de modifier légèrement la nature des hydroxydes obtenus; ils se peroxydent dans l'oxygène et peuvent se réduire dans l'hydrogène; aussi, dans l'étude du rendement faradique au pôle négatif, est-il nécessaire de savoir choisir dans chaque cas particulier l'atmosphère gazeuse du tube à gaz.

Réactions dues à l'étincelle.

Comme on l'a vu, au pôle positif, la solution chauffe beaucoup; le liquide, à l'endroit atteint par l'étincelle, donne une auréole lumineuse très intense et il se forme beaucoup d'eau oxygénée.

Rien de tout cela à la cathode; et ni M. Klemenc (8), ni moi n'avons jamais observé la formation d'eau oxygénée à côté de celle des oxydes métalliques; de plus, les auteurs ont montré que sur le liquide la chute anodique est beaucoup plus faible que la chute cathodique. Les réactions dues à l'étincelle doivent donc être beaucoup moins intenses au pôle négatif qu'au pôle positif.

Cependant, l'étincelle provoque au pôle négatif la destruction d'un grand nombre

des molécules complexes : M. Klemenc et ses collaborateurs ont fait, sur cette question, de nombreuses recherches et il suffit de se reporter aux deux tableaux de l'introduction pour voir que :

1° Les chlorates, les nitrates, les bromates sont réduits.

Le rendement de la réduction des chlorates atteint 90 0/0.

2° Le rendement de la réduction de l'acide chlorique 2,5 M atteint 650 0/0, et celui de la réduction de l'acide perchlorique 20 0/0.

3° Enfin, pour les solutions d'acide sulfurique, le rapport $\frac{SA}{SK}$ de la somme des rendements en produits d'oxydation obtenus à l'anode et à la cathode (SO_4H_2 , $S_2O_4H_2$, H_2O_2) est, en gros, du même ordre que le rapport des chutes cathodiques et anodiques $\frac{SA}{SK} = \frac{VK}{VA}$ le rapport des chutes cathodiques et anodiques variant de 5 à 10.

Electrolyse de solutions de chlorure cuivrique dans l'alcool éthylique.

En électrolyse plongeante, une solution de chlorure cuivrique dans l'alcool éthylique donne, sur une cathode de platine, un dépôt rouge de cuivre métallique. J'ai étudié la nature du dépôt cathodique en électrolyse par étincelle.

Mode opératoire. — Les solutions de chlorure cuivrique dans l'alcool sont vertes et le cuivre y est probablement à l'état de complexe ; elles sont très peu conductrices ; aussi, pour éviter que le siphon ne se désamorce par suite de l'échauffement de la solution, j'ai utilisé des solutions à 34 g de Cl_2Cu (N/2) dans 1.000 cm³ d'alcool à 90°. L'intensité se maintenait vers 30 mA. Dans l'oxygène ou dans l'air, l'alcool brûle complètement ; aussi ai-je opéré sous courant d'azote ; même dans l'azote, l'alcool est partiellement décomposé et il se forme un dépôt noir abondant de charbon.

Ce dépôt, encore plus abondant quand l'étincelle éclate au pôle positif, recouvre également l'électrode de platine, probablement par suite de la volatilisation puis de la décomposition de l'alcool, et le passage de l'étincelle est rendu difficile.

Le dépôt sur l'électrode augmente sans cesse et finit par toucher la solution.

On est donc obligé, de temps en temps, d'interrompre l'électrolyse et de nettoyer l'électrode.

La solution électrolysée contient un abondant précipité noir et possède une odeur marquée d'aldéhyde ; on la filtre. Le précipité après lavage à l'eau est traité par 20 cm³ d'acide nitrique N ; la dissolution nitrique ne donne aucune des réactions du cuivre, et ne précipite pas par la potasse à l'ébullition.

Le précipité des solutions de Cl_2Cu dans l'alcool ne contient donc pas de cuivre ; c'est uniquement un dépôt de charbon dû à l'action de l'étincelle sur l'alcool.

Une fois filtrée, la solution est étendue de cinq à six fois son volume d'eau, puis on la fait bouillir. De verte, la solution devient bleue, et il précipite une poudre bleu vert caractéristique de l'oxychlorure de cuivre. Les solutions de Cl_2Cu dans l'alcool qui n'ont pas été électrolysées bleuissent, mais ne donnent aucun précipité.

A la cathode, dans l'électrolyse des solutions alcooliques de chlorure de cuivre, il se forme donc uniquement de l'hydroxyde cuivrique qui reste en solution, probablement à l'état de complexe.

Il faut éviter de laisser en contact la solution et le sel basique, car, au bout d'un certain temps, on observe la précipitation de quantités considérables de sels cuivreux. La décomposition par étincelle de l'alcool a, en effet, donné en solution des quantités considérables d'aldéhyde qui réduisent le chlorure cuivrique.

Pour récupérer sans réduction le sel basique, il faut distiller à sec la solution alcoolique, puis reprendre par l'eau bouillante et filtrer. Il reste sur filtre :

1° Un dépôt blanc brun insoluble dans l'acide nitrique, soluble dans les solvants organiques : c'est un produit de pyrolyse de l'alcool ;

2° Un dépôt bleu vert légèrement colloïdal et entièrement soluble dans l'acide nitrique dilué. Par analyse, on trouve le sel basique Cl_2Cu , $3CuO$. Les solutions électrolysées, reprises par l'eau donnent donc un précipité d'atakamite, oxychlorure tétracuivrique.

Le rendement de l'électrolyse en oxychlorure a été de 68 0/0, résultat presque satisfaisant étant donné la multiplicité des opérations.

Conclusion. — L'électrolyse par étincelle des solutions de chlorure de cuivre dans l'alcool conduit donc à la formation d'hydroxyde cuivrique, qui reste dissous en solution à l'état complexe.

A la cathode, le mécanisme d'électrolyse par étincelle des solutions salines alcooliques et aqueuses est donc identique et conduit à la formation d'hydroxyde.

Mais, de plus, l'alcool est décomposé et carbonisé par l'étincelle.

ÉTABLISSEMENT DU BILAN FARADIQUE AU PÔLE NÉGATIF.

Etablissement du bilan faradique.

Au pôle positif, la loi de Faraday est vérifiée d'une manière satisfaisante pour les sels dont les acides sont difficilement réductibles ou oxydables. Pour étudier les conditions de vérification de la loi de Faraday au pôle négatif j'ai électrolysé des solutions neutres de sels métalliques et mesuré la quantité d'hydroxyde apparue au pôle négatif; c'est en effet l'hydroxyde et non le métal qui, comme on l'a vu, se forme à ce pôle.

Un grand nombre de sels métalliques et d'hydroxydes sont difficilement décomposables par oxydation ou réduction; de plus, sur le liquide la chute anodique est beaucoup plus faible que la chute cathodique, l'action de l'étincelle doit donc être plus intense au pôle négatif et la vérification de la loi de Faraday facile. En fait les rendements trouvés par les auteurs sont très peu satisfaisants: les rendements de M. Guntherschulze (21) s'espacent entre 70 et 120 0/0 et ceux de MM. Klemenc et Hohn (8) entre 30 et 70 0/0.

J'ai repris la question, mais en tenant le plus grand compte de trois phénomènes qui m'ont paru devoir influencer très fortement le rendement :

1° L'action de l'étincelle sur les anions. Comme on le sait, les nitrates, chlorates, perchlorates et chromates sont réduits au pôle négatif. Les produits de décomposition (NO_2H par exemple) sont susceptibles de fausser le rendement. J'ai donc électrolysé uniquement des solutions de chlorures ou de sulfates métalliques;

2° L'influence de l'atmosphère en contact: l'oxygène est susceptible de donner des peroxydes, l'hydrogène de provoquer des réductions métalliques. Dans chaque cas particulier on a dû choisir l'atmosphère adéquate;

3° La solubilité. Au pôle positif tous les acides obtenus étaient solubles; au contraire la solubilité des oxydes obtenus est très variable; les causes d'erreur sur le rendement et les méthodes d'analyse ne sont évidemment pas les mêmes quand il s'agit de produits solubles ou de produits insolubles. Dans cette étude, j'ai donc distingué trois catégories de sels suivant la solubilité dans la solution des oxydes obtenus :

1° Sels donnant un oxyde très soluble en solution;

2° Sels donnant un oxyde très peu soluble en solution;

3° Sels donnant un oxyde assez peu soluble en solution.

L'appareillage a été décrit dans le chapitre II; pendant les électrolyses l'intensité était généralement maintenue entre 30 et 40 mA.

Pour éviter les sursaturations, la concentration de la solution était toujours inférieure à N/10.

a) *Obtention d'un oxyde soluble.* — C'est le cas de l'électrolyse des sels alcalins. On a étudié l'électrolyse des solutions de sulfate de sodium N/10 et mesuré la quantité de soude donnée au pôle négatif.

Causes d'erreur. — Les causes d'erreur sont les mêmes que pour l'acidité anodique : diffusion, transport d'ions. On a vu que, même en électrolyse plongeante, le rendement en soude est loin d'être équivalent à l'hydrogène dégagé au voltamètre.

De même que pour l'acidité du pôle positif il faut donc comparer :

1° Les nombres d'équivalents dus à l'alcalinité en électrolyse plongeante et en électrolyse par étincelle;

2° Le nombre d'équivalents en électrolyse plongeante ou en électrolyse par étincelle à celui que donne le coulomètre en série.

Dosage de la soude par l'acide chlorhydrique N/10 avec l'hélianthine comme indicateur. Avec cet indicateur l'action du gaz carbonique de l'air disparaît.

Le sulfate de sodium tamponne la solution et la zone de neutralisation est assez étendue, mais, puisqu'on opère par comparaison il suffit, pour avoir des résultats précis, de prendre un point de repère dans le changement de coloration.

Dès qu'on les rend acides les solutions électrolysées dans l'oxygène décolorent l'hélianthine; l'étincelle a donc produit de l'acide nitreux qui passe en solution. Dans l'hydrogène l'hélianthine n'est pas décolorée.

Les résultats sont consignés dans le tableau.

cm ³ H ₂ au voltamètre	Atmosphère en contact	Rendement HONa plongeant	Rendement HONa étincelle	Rapport de rendement étincelle plongeant
		0/0	0/0	0/0
17	O ₂	98	95	97
32	O ₂	92	86	93
40	O ₂	94	90	95
30	H ₂	92	95	103
30	H ₂	91	95	104

La production d'alcali à la cathode suit donc la loi de Faraday; sa décomposition ultérieure suit les mêmes lois qu'en électrolyse plongeante, de même que la décomposition d'un acide à l'anode: la diffusion et le transport d'ions font diminuer l'alcanilité.

Dans l'oxygène, l'acide nitreux fait légèrement baisser le rendement; dans l'hydrogène, le rendement augmente au contraire: ceci est probablement dû à la production d'ammoniaque par réaction, en présence de l'étincelle, entre l'azote dissous en solution et l'hydrogène du tube à gaz.

b) *Obtention d'un oxyde très peu soluble.* — En fait, tous les hydroxydes sont légèrement solubles dans les solutions de leurs sels et, comme on l'a vu dans le chapitre précédent, commencent toujours pendant l'électrolyse par saturer la solution avant de précipiter. Mais, si on part d'une solution saturée par une électrolyse préliminaire et qu'on n'agite pas la solution, on ne modifie d'aucune manière la solubilité.

Dans ces conditions, on peut donc espérer avoir un bon rendement par simple mesure de la quantité d'oxyde précipité.

C'est ce que M. Pierre Jolibois et moi (41) avons vérifié pour les électrolyses de solutions de sulfate de cuivre, de sulfate d'argent et de sulfate de magnésium.

Causes d'erreurs. — *A priori*, le rendement électrolytique est modifié par l'action du gaz carbonique de l'air pendant l'électrolyse et les filtrations, la cataphorèse et la diffusion de l'oxyde vers l'anode et de l'acide vers la cathode.

Pour éviter cette diffusion, on a vu dans le deuxième chapitre qu'il suffisait de relier le vase positif au vase négatif par l'intermédiaire d'un siphon contenant en suspension de l'oxyde du métal précipité (fig. 9).

Les électrolyses ont été faites sous courant d'azote; il en résulte en solution la production d'acides nitreux et nitrique; mais, leur concentration étant très faible, ils sont sans influence sur des oxydes insolubles et qui précipitent immédiatement dans le fond du bécher.

L'intensité du courant était de 10 à 20 mA. Après électrolyse, on filtrait la solution et pour ne pas altérer le précipité par un lavage on l'analysait en présence de petites quantités d'eau mère.

Le précipité obtenu n'est pas de l'oxyde pur et contient toujours du sel absorbé, et même combiné quand il se forme un sel basique.

Or, dans le rendement, il faut tenir compte de la seule quantité d'oxyde attribuable au courant; on soustrayait donc du poids total d'oxyde le poids d'oxyde correspondant au sel neutre à l'aide des opérations suivantes:

On évalue par analyse directe le poids total d'oxyde MO; on en soustrait (grâce au dosage du SO₃ à l'état de SO₃Ba) le poids de l'oxyde combiné à SO₃ dans le rapport SO₃/MO et le résultat de cette différence est le poids d'oxyde attribuable au courant seul.

Voici les résultats obtenus:

A. *Electrolyse d'une solution de sulfate d'argent à 6 g par litre.*

H ₂ 0,760°	Poids Ag ₂ O	Poids Ag métal	Poids oxyde combiné SO ₃	R. P.
16,3 cm ³	151 mg.	29,5 mg.	10 mg.	102 0/0
24	184,1	55	5,5	95

N. B. — On séparait l'argent de l'oxyde d'argent en dissolvant l'oxyde dans l'acide acétique dilué.

On voit que le dépôt est constitué principalement d'oxyde d'argent. Une proportion d'environ 20 0/0 d'argent s'est déposée à l'état métallique par suite du manque d'agitation et de la réduction partielle de l'oxyde par l'hydrogène.

B. *Electrolyse d'une solution de sulfate de cuivre à 8 g par litre.*

H ₂ 0,760°	Poids de CuO total	Poids de CuO combiné SO ₃	R. P.
19 cm ³	101 mg.	28,8 mg.	104 0/0
32,9	162	50,9	95
19,9	101,5	34,2	94

La quantité énorme d'oxyde combiné à l'anhydride correspond à la formation du sel basique SO₃, 4CuO.

*C. Electrolyse d'une solution de sulfate de magnésium
à 6 g par litre.*

H_2 0,760	Poids MgO total	Poids MgO combiné SO_3	R. F.
24,4 cm^3	47 mg.	5,2 mg.	94,7 0/0
38,9	77	7,1	99,1
26,9	54,4	7,4	97,4

Les vérifications de la loi de Faraday sont donc ici très satisfaisantes.

c) *Obtention d'un oxyde assez peu soluble.* — En fait, sans agitation on ne peut éviter les réductions métalliques; le véritable phénomène cathodique d'électrolyse par étincelle ne s'obtient donc qu'avec agitation. Mais, dès qu'on agite la solution, les rendements deviennent très mauvais: par exemple, des solutions de sulfate de nickel N/10 avaient été agitées deux jours avec un excès d'oxyde dans des flacons bouchés; électrolysées, elles ont donné des rendements compris entre 50 et 70 0/0. Si on fait bouillir avant et après électrolyse ces solutions de sulfate de nickel N/10 saturées d'oxyde, les rendements sont de 72 à 80 0/0; dans le cas de sulfate de cobalt les rendements trouvés sont de 50 à 72 0/0 et dans le cas du sulfate de thorium de 70 à 74 0/0.

On a vu dans le chapitre précédent que :

a) Les oxydes commencent toujours par saturer complètement la solution avant de précipiter;

b) Cette saturation est très rapide, alors qu'en agitant avec un excès d'oxyde en flacons bouchés elle est très lente;

c) Il arrive fréquemment que l'oxyde sursature temporairement la solution.

Rien d'étonnant donc que, sans précautions spéciales j'aie obtenu, comme bien d'autres auteurs, d'aussi mauvais rendements en oxyde.

Pour tenir compte de ces phénomènes de solubilité, j'ai utilisé deux techniques différentes :

a) Soit analyses d'une part de la solution et d'autre part du précipité;

b) Soit analyse du précipité seul mais dans des conditions où la solubilité est extrêmement bien définie.

Causes d'erreur. — L'oxyde étant en partie dissous, en partie précipité, les erreurs portent sur la solution et sur le précipité :

a) Sur la solution: Comme précédemment on évite la diffusion de l'acide anodique en prenant un siphon rempli de solution et contenant de l'oxyde en suspension; mais la solution contient toujours une quantité notable d'hydroxyde dissous et on ne peut éviter le transport d'ions OH vers l'anode;

b) Sur le précipité: La cataphorèse et le gaz carbonique de l'air faussent le rendement.

Voici les résultats obtenus :

A. — Étude du rendement par analyse de la solution et du précipité.

J'ai étudié le rendement en oxyde des solutions de sulfate de nickel et de sulfate de cobalt N/10.

1° *Electrolyse de solutions de sulfate de nickel N/10.* — Du point de vue analytique, on a tout intérêt à avoir la plus grande partie de l'oxyde de nickel formé par électrolyse dans le précipité, et non en solution. En effet, en solution comme dans le précipité, le poids d'oxyde dû aux électrolyses est la différence entre le poids total d'oxyde analysé et le poids d'oxyde combiné à l'anhydride dans le rapport SO_3/NiO . L'erreur absolue sur l'oxyde électrolytique est donc, pour la solution comme pour le précipité, la somme des erreurs absolues sur le SO_3 et le NiO .

Les dosages d'oxyde de nickel se faisaient par électrolyse ou à la diméthylglyoxime, ceux de l'anhydride sulfurique à l'état de SO_3Ba . Ces dosages sont excellents et, à condition d'avoir des quantités de SO_3 et NiO de l'ordre de 300 mg, on peut évaluer la somme $SO_3 + NiO$ à 4 mg près.

Comme on ne précipite jamais plus de 300 mg de produit, l'évaluation de l'oxyde de nickel électrolytique précipité se fait donc à 4 mg près.

Au contraire, les erreurs absolues d'analyse de la solution sont beaucoup plus importantes. En effet, on électrolyse des solutions N/10, c'est-à-dire contenant 3,75 g d'oxyde de nickel et 4 g. d'anhydride sulfurique pour 1.000 cm^3 . Pour avoir des résultats précis, on analyse au maximum 300 mg d'oxyde de nickel et d'anhydride sulfurique, soit le 1/5 de la solution cathodique en général. Sur le prélèvement, les erreurs absolues sont celles du dosage, soit évaluation à 4 mg; pour la totalité de la solution, elles deviennent cinq fois plus fortes. On peut donc évaluer l'oxyde de nickel électrolytique de la solution à 4 mg $\times$ 5 = 20 mg près.

Pour arriver à faire précipiter la plus grande partie de l'oxyde de nickel, j'ai opéré de la manière suivante :

Mode opératoire. — On part d'une solution de SO_3Ni B. P. N/10. Pour la première

électrolyse le vase cathodique contenait 1 litre de solution; on laisse dégager 60 cm³ d'hydrogène au voltamètre; on produit ainsi beaucoup d'oxyde de nickel et, la solution se saturant rapidement, la plus grande partie de l'oxyde formé précipite. On prélève 200 cm³ de la solution cathodique pour l'analyse et on utilise le reste de la solution cathodique pour la deuxième électrolyse et ainsi de suite. De cette manière, dès la deuxième électrolyse, la solution est assez bien saturée en oxyde et la plus grande partie de l'oxyde de nickel donné par électrolyse précipite.

Voici les résultats obtenus sous courant d'azote :

Essai	Volume des solutions cathodiques	Temps de repos avant analyse	H ₂ 0,76v	NiO précipité	NiO sol.	R. F.
1°	1.000 cm ³	21 heures	67	50 0/0	40 0/0	90 0/0
2°	700	24	56	90	3,2	03
3°	400	2	100	84	12,5	06

2° *Electrolyse d'une solution de sulfate de cobalt N/10.* — Dans les mêmes conditions que pour le sulfate de nickel une solution de sulfate de cobalt N/10 a donné un rendement de 94 0/0 en oxyde.

Conclusion. — Les rendements sont donc satisfaisants. On voit que pour la même solution de sulfate de nickel la quantité de NiO en solution est plus importante dans le troisième essai que dans le deuxième essai. Le deuxième essai avait, en effet, été analysé 24 heures après électrolyse et le troisième essai deux heures et le NiO saturait encore temporairement la solution pour le troisième essai.

B. — Étude du rendement par seule analyse du précipité.

Si l'on veut étudier le rendement par simple analyse du précipité, il faut que la teneur de la solution en oxyde soit la même avant électrolyse et au moment de l'analyse.

J'ai étudié l'électrolyse de solutions de chlorure de zinc et de chlorure de calcium.

1° *Electrolyse de solutions de chlorure de zinc N/10.* — Les solutions N/10 de chlorure de zinc donnent, comme on l'a vu, un précipité de sel basique contenant peut être un peu d'hydroxyde. Or, quand il se forme un sel basique la solution se sature temporairement en oxyde, et pour l'étude du rendement faradique, il faut que la teneur de la solution en oxyde de zinc soit la même avant l'électrolyse et au moment de l'analyse.

On commence, en vue de cela, par former, dans une solution neutre de chlorure de zinc, une grande quantité de précipité par électrolyse. Puis, on agite le tout pendant cinq jours exactement dans des flacons bouchés; on filtre la solution qui est alors prête pour l'étude du rendement. On électrolyse à nouveau uniquement en vue du rendement électrolytique et on note la quantité d'hydrogène dégagé au voltamètre. On remet la solution et le précipité à agiter exactement cinq jours puis on dose le précipité obtenu.

Dosage de l'oxyde de zinc au phosphate et du chlore à l'état de ClAg; on électrolyse toujours au moins 1 litre de solution pour éviter des changements de solubilité ou de constitution du précipité par appauvrissement en sel de la solution.

La quantité d'hydrogène dégagée au voltamètre était toujours de 65 cm³.

Voici les résultats obtenus dans l'oxygène : rendements 86 0/0, 90 0/0, 89 0/0, 96 0/0, 93 0/0. Les rendements moyens sont de 91 0/0 avec une erreur de 5 0/0.

2° *Electrolyse d'une solution de chlorure de calcium N/10.* — La chaux formée au pôle négatif en électrolyse par étincelle peut évidemment se doser par alcalimétrie. J'ai voulu voir s'il était également possible de la doser à l'état de carbonate.

On se base sur le fait que :

1° La teneur du CO₂ dans l'atmosphère varie assez peu;

2° La solubilité du CO₂Ca est très peu modifiée au contact de cette atmosphère où les teneurs en CO₂ ne varient que peu.

J'ai utilisé la même méthode que pour les solutions de chlorure de zinc. On forme par une électrolyse préliminaire dans une solution neutre de chlorure de calcium et sous courant d'azote une quantité importante de chaux; un courant de gaz carbonique, purifié par passage dans une solution de bicarbonate de potassium, la transforme pendant l'électrolyse en bicarbonate de chaux soluble.

On fait bouillir la solution contenant le bicarbonate; il précipite du carbonate de calcium. Puis on fait barboter en solution trois ou quatre jours un courant d'air froid. La solution ainsi saturée de carbonate de calcium est prête pour l'électrolyse.

On électrolyse, en vue de l'étude du rendement, exactement dans les mêmes conditions : courant d'azote, agitations, barbotage de CO₂ en solution, puis ébullition, barbotage trois ou quatre jours d'un courant d'air, filtration et dosage du précipité.

Rendements : 87 0/0, 90 0/0, 80 0/0.

Rendements faibles mais les causes d'erreurs dues à la méthode sont très nombreuses.

Conclusions.

Ainsi j'ai pu vérifier l'application de la loi de Faraday au pôle négatif en électrolyse par étincelle pour des solutions N/10 de SO_4Na , SO_4Mg , Cl_2Ca , SO_4Ni , SO_4Co , SO_4Cu , SO_4Ag , et Cl_2Zn .

Cette vérification présente donc un très grand caractère de généralité; comparée à la vérification obtenue en électrolyse plongeante, l'électrolyse par étincelle donne des résultats un peu moins précis mais possède la caractérisation très intéressante de pouvoir donner des produits sans réactions d'oxydation ni de réduction.

Dans le cas d'oxydes très peu solubles les rendements ont varié entre 93 et 103 0/0, dans les autres cas les rendements sont toujours plus faibles: généralement de 88 à 95 0/0 pour 60 cm² d' H_2 au coulomètre.

Cette diminution du rendement s'explique par les causes d'erreurs suivantes:

a) Pour l'oxyde en solution: diffusion et transport d'ions OH^- vers l'anode et d'ions H^+ vers la cathode;

b) Pour le précipité: solubilité variable, sursaturation, cataphorèse, transformation en sel basique.

Ces phénomènes varient d'intensité avec la nature de la solution saline et chaque cas particulier doit donc entraîner une étude particulière.

Enfin, il faut noter que toutes les remarques faites sur la solubilité des oxydes dans les solutions de leurs sels et des difficultés qui en résultent dans l'application de la loi de Faraday, s'appliquent aux cas très fréquents où l'électrolyse donne des oxydes: par exemple, électrolyse plongeante de solutions très diluées, ou de solutions salines de métaux très électropositifs, ou encore électrolyse avec électrodes à eau distillée (33).

CONCLUSION GÉNÉRALE.

A chaque chapitre de cette thèse, j'ai tiré des conclusions particulières des travaux entrepris.

Il me semble indispensable d'insister également sur les éléments nouveaux que ces travaux apportent, à deux points de vue: au point de vue théorique d'abord, pour l'étude de la nature des phénomènes électrolytiques et l'étude des réactions que donne l'étincelle avec le liquide et l'atmosphère en contact. Au point de vue pratique également, pour l'utilisation de l'électrolyse par étincelle dans les préparations des composés chimiques.

Jusqu'à présent, c'est avec électrodes plongeant dans la solution qu'ont été faits les travaux sur l'électrolyse. Aussi, la meilleure méthode pour comprendre ce que mes travaux sur l'électrolyse par étincelle présentent d'original et d'intéressant, me semble donc être de comparer mes résultats à ceux que j'aurais obtenus en électrolyse plongeante, et de voir les raisons pour lesquelles ces résultats diffèrent.

De ce point de vue, il est extrêmement intéressant tout d'abord, de comparer les résultats obtenus dans l'étude du rendement faradique. C'est, en effet, la loi de Faraday qui, comme on l'a vu, régit la conduction du courant à travers l'électrolyte. L'étude de l'établissement du bilan faradique sur les produits neutralisés permet ainsi de saisir directement les différences essentielles de la décharge sur une électrode de platine, ou en présence d'une étincelle.

1° *Comparaison des rendements faradiques au pôle négatif.* — En électrolyse par étincelle, la loi de Faraday a été vérifiée d'une manière satisfaisante pour tous les sels que j'ai étudiés.

Cette vérification est aussi générale qu'en électrolyse plongeante, mais plus délicate et moins précise.

Cependant, il existe une différence essentielle dans l'établissement du bilan faradique pour ces deux types d'électrolyses: en électrolyse plongeante, on vérifie généralement la loi de Faraday avec des corps obtenus par réduction du cation électrolytique: métaux ou oxydes de degré d'oxydation inférieur à celui du sel électrolysé.

En électrolyse par étincelle, l'oxyde cathodique s'obtient, au contraire, sans réduction en solution aqueuse comme en solution alcoolique, et en présence d'atmosphères gazeuses oxydantes comme en présence d'atmosphères gazeuses neutres ou même réductrices. (La réduction en présence d'hydrogène n'étant que très faible.)

Ainsi qu'on l'a vu, c'est cette caractéristique de l'électrolyse par étincelle, comme de l'électrolyse avec électrodes à eau distillée, de donner des produits cathodiques sans réaction de réduction, qui a permis à M. Pierre Jolibois (38) de relier le mécanisme de décharge d'ions aux électrodes aux théories modernes sur la constitution des électrolytes et d'hydratation des ions.

2° *Comparaison des rendements faradiques au pôle positif.* — En électrolyse plongeante, comme en électrolyse par étincelle, la loi de Faraday est vérifiée d'une manière satisfaisante pour l'acidification anodique fournie par les sulfates, les nitrates et les phosphates; les iodures, dans les deux cas, donnent une acidité anodique nulle.

Mais, en électrolyse par étincelle, d'une part, l'acidification anodique des acétates est beaucoup plus faible qu'en électrolyse plongeante, et, d'autre part, les chlorures donnent la formation quantitative d'acide chlorhydrique sans qu'il reste de traces de chlore en solution.

Ces divergences de résultats entre ces deux types d'électrolyse se précisent encore lorsque l'on compare les réactions d'oxydation anodiques.

3° *Oxydations au pôle positif.* — En électrolyse par étincelle :

a) J'ai obtenu de l'eau oxygénée par électrolyse de solutions de sulfates, de nitrates, de phosphates, de chlorures et d'acétates.

La production d'eau oxygénée dépasse souvent très sensiblement le rendement faradique et dépend de la nature des sels en présence et du pH de la solution. alcaline;

b) Je n'ai observé la formation de persels, ni avec des solutions de borates, ni avec des solutions concentrées de phosphate dipotassique;

c) Même sous atmosphère d'hydrogène, j'ai observé au pôle positif la formation d'eau oxygénée et, avec des solutions concentrées neutres ou acides de sulfate de manganèse, celle du bioxyde de manganèse.

En électrolyse plongeante, au contraire, on admet que l'eau oxygénée à l'anode, vient de la décomposition d'un peroxyde intermédiaire, et sa production n'atteint jamais le rendement faradique; de plus, c'est en solution alcaline qu'on observe les meilleurs rendements dans la formation des perphosphates, des perborates et des percarbonates.

Ces divergences de résultats viennent de ce que :

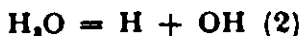
A. — En électrolyse par étincelle, de nouveaux phénomènes apparaissent, dus à l'action de l'étincelle.

En effet, aux deux surfaces de séparation liquide-gaz, les sels de la solution et les éléments donnés par la décomposition électrolytique, d'une part, subissent les influences thermiques et photochimiques de l'étincelle, et, d'autre part, se trouvent en contact avec la vapeur d'eau, l'atmosphère gazeuse et les produits de décomposition et d'atomisation de l'eau et du gaz par l'étincelle.

Mais, sur le liquide, la chute cathodique est beaucoup plus importante que la chute anodique, et c'est pourquoi les phénomènes non faradiques s'observent surtout avec le liquide cathodique.

En particulier, à l'anode, la formation d'eau oxygénée est due à la réaction : $2\text{OH} = \text{H}_2\text{O}_2$ (1) produite à la surface même de la solution.

A cette réaction participent non seulement les OH dus à l'électrolyse de la solution mais aussi ceux que donne la décomposition par l'étincelle de la vapeur d'eau suivant la réaction :



La réaction (1) est catalysée par les sels en présence et par l'acidité de la solution, et ne se produit que faiblement en solution alcaline. L'action des oxydrides sur eux-mêmes ou sur les sels de la solution est peu influencée par l'atmosphère en contact, et c'est pourquoi, même sous courant d'hydrogène, on observe la formation d'eau oxygénée ou de bioxyde de manganèse hydraté.

B. — En électrolyse par étincelle, l'action catalytique du métal de l'électrode disparaît.

Notamment, la réaction $2\text{OH} = \text{H}_2\text{O}_2$ est liée à l'absence de parois métalliques, et ne se produit donc pas en électrolyse plongeante.

Comme on vient de le voir, en électrolyse par étincelle de nouveaux composés chimiques se produisent non seulement par décomposition électrolytique, mais encore par action de l'étincelle sur le gaz, la vapeur d'eau, et les sels de la solution. On comprendra l'intérêt pratique des préparations de corps en électrolyse par étincelle en étudiant, d'une part, les prix de revient, et, d'autre part, la nature des précipités obtenus par cette méthode et en comparant aux résultats observés en électrolyse plongeante ou par tout autre procédé.

A. — Consommation d'énergie.

En électrolyse plongeante, l'énergie électrique est voisine de l'énergie chimique libérée, et la consommation d'énergie électrique pour un équivalent-gramme de corps formé à l'un des pôles, et sans réactions secondaires, est le produit d'un faraday par la tension mise en œuvre. On sait que cette différence de potentiel est de l'ordre du volt.

En électrolyse par étincelle, la réaction faradique exige une consommation d'énergie beaucoup plus importante qu'en électrolyse plongeante puisqu'on utilise la même quantité d'électricité, mais sous des tensions de plusieurs centaines de volts.

Mais il se produit en même temps des phénomènes non faradiques dont le rendement peut être beaucoup plus considérable.

En particulier, la formation d'eau oxygénée peut atteindre 250 0/0 du rendement faradique.

Cependant, on est encore loin de la consommation d'énergie théorique, et l'électrolyse par étincelle reste un procédé coûteux pour la préparation des corps.

B. — Il n'en est pas moins vrai que l'électrolyse par étincelle donne des composés :

1° Ne se produisant pas, sinon difficilement par d'autres méthodes;

2° Avec une vitesse de formation en partie réglable par l'intensité du courant;

3° Aux dépens même du solvant ou des sels contenus en solution, ce qui évite par conséquent l'apport de corps étrangers.

C'est de ce point de vue que la nature des produits que j'ai obtenus, au pôle négatif comme au pôle positif, présente un intérêt.

En effet :

A. — Au pôle négatif :

Les oxydes se forment aux dépens même des sels de la solution, et avec une vitesse de formation généralement lente; aussi n'y a-t-il précipitation qu'une fois la solution saturée d'oxyde. L'électrolyse par étincelle permet donc de pouvoir saturer rapidement une solution en oxyde.

D'autre part, l'oxyde naissant, en réagissant sur le sel dissous, donne des sels basiques. L'électrolyse par étincelle fournit ainsi une nouvelle méthode, simple et générale, de préparation des sels basiques. On évite l'apport de cations étrangers au métal étudié, ce qui est un avantage certain sur la précipitation par les alcalis, et la réaction oxyde-solution est plus rapide que lorsque cet oxyde vient de préparations spéciales.

B. — Au pôle positif :

L'électrolyse par étincelle fournit un procédé coûteux mais commode pour obtenir de l'eau oxygénée en présence d'un très grand nombre de sels; de plus, on peut former des peroxydes avec des sels de manganèse, de plomb, d'argent et de cobalt.

Enfin, en agissant sur l'atmosphère en contact, on modifie la nature des oxydes obtenus; en particulier, on peut, sous courant d'oxygène, former à la cathode des peroxydes avec les solutions de sulfate manganoux ou de sulfate cobalteux; sous courant d'hydrogène, avec le sulfate manganoux, former l'hydroxyde manganoux blanc.

Du point de vue de la préparation des composés chimiques, l'électrolyse par étincelle se présente donc comme un procédé certes coûteux mais intéressant, et qui, dans bien des cas, évite l'apport d'impuretés difficilement éliminables.

- (1) DARMOIS, *Conductibilité des électrolytes*. — (2) *Faradays Diary*, vol. III, p. 55, n° 3307 et 3308, 4 juillet 1886. — (3) GUEKIN, *Wied. Ann.*, 1887, 32^e, 114. — (4) KLUPFEL, *Ann. Physik. und Chemie.*, 1905, 18^e, 574. — (5) MAKOWETZKY, *Z. Elektrochem.*, 1911, 17, 217. — (6) KLEMENC et HAER, *Z. Elektrochem.*, 1914, 20, 485. — (7) KLEMENC, *Z. Physik. Chem.*, 1927, 120, 378. — (8) KLEMENC et HORN, *Z. Physik. Chem. (A)*, 1931, 154, 385. — (9) KLEMENC, *Z. Elektrochem.*, 1931, 27, 742. — (10) KLEMENC et HOHN, *Z. Physik. Chem. (A)*, 1938, 122, 343. — (11) KLEMENC et KANTOR, *Z. Physik. Chem. (B)*, 1935, 27, 359. — (12) KLEMENC, *Z. Physik.*, 1935, 95, 799. — (13) KLEMENC, *XV^e Congrès Chimie Indus.*, Bruxelles, p. 479, sept., 1935. — (14) KLEMENC et EDER, *Z. Physik. Chem. (A)*, 1937, 179, 1. — (15) KLEMENC, *Z. Physik. Chem. (A)*, 1927, 179, 394. — (16) KLEMENC et KALISCH, *Z. Physik. Chem. (A)*, 1938, 122, 91. — (17) KLEMENC et MILLERET, *Z. Physik. Chem. (B)*, 1938, 40, 252. — (18) KLEMENC et HEINRICH, *Z. Physik. Chem. (A)*, 1938, 122, 217. — (19) KLEMENC, *Z. Physik. Chem. (A)*, 1939, 122, 297. — (20) KLEMENC, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1939, 240^e, 167. — (21) GUNTHER-SCHULZE, *Z. Elektrochem.*, 1925, 31, 187. — (22) GUNTHERSCHULZE, *Z. Elektrochem.*, 1924, 30, 289. — (23) GUNTHERSCHULZE, *Z. Physik.*, 1924, 31, 50; 32, 334; 34, 52. — (24) COREINO, *Atti. Acad. Lincei*, 1927, 6, 377. — (25) THON, *C. R.*, 1933, 197, 1114. — (26) BRAUMESCH, *Z. Physik.*, 1934, 91, 184. — (27) BOUCHOTTE, *C. R.*, 1867, 25, 995. — (28) BECQUEREL, *C. R.*, 1867, 25, 1097. — (29) BECQUEREL, *C. R.*, 1863, 22, 121. — (30) LECOQ DE BOISEAUDRAN, *C. R.*, 1873, 72, 1873. — (31) LECOQ DE BOISEAUDRAN, *C. R.*, 1885, 100, 1437. — (32) COUSINS, *Z. Physik. Chem. (B)*, 1929, 4, 440. — (33) JOLIEOIS, *C. R.*, 1934, 198, 706. — (34) JOLIEOIS, *C. R.*, 1935, 200, 1469. — (35) JOLIEOIS, *C. R.*, 1936, 202, 400. — (36) JOLIEOIS et BOSSUET, *C. R.*, 1936, 202, 1497. — (37) JOLIEOIS et BOSSUET, *C. R.*, 1937, 204, 1189. — (38) JOLIEOIS, *Rull. Soc. Chim.*, 1938, 5^e, 1245 et 1429. — (39) JOLIEOIS, *Rev.*, 1938, 2, 73. — (40) JOLIEOIS, *Z. anorg. Chem.*, 1938, 222, 121. — (41) JOLIEOIS et DE BECO, *C. R.*, 1936, 202, 1496. — (42) DE BECO, *Rull. Soc. Chim.*, 1938, 6^e, 5. — (43) DE BECO, *C. R.*, 1938, 207, 623. — (44) DE BECO, *C. R.*, 1939, 208, 797. — (45) GEIB, *Z. Physik. Chem. (A)*, 1934, 122, 161. — (46) JOLIEOIS, *C. R.*, 1934, 199, 53. — (47) SMIT, *Rec. Trav. Chim. P. R.*, 1930, 49, 675. — (48) MASS et HIEBERT, *Amer. Chem. Soc.*, 1924, 46, 307. — (49) SCHENE, *Lieb. Ann.*, 1879, 198, 196. — (50) FICHTER et MUELLER, *Helv. Chim. Acta* 1918, 1, 297. — (51) FICHTER et KRUMMENACHER, *Helv. Chim. Acta* 1918, 1, 146. — (52) ANDRÉ, *C. R.*, 1882, 94, 963. — (53) PERROT, *Rull. Soc. Chim.*, 1895, 12, 975. — (54) MAILHE, *Rull. Soc. Chim.*, 1901, 25, 786. — (55) DRIOT, *C. R.*, 1910, 150, 1427. — (56) DIETRICH et JOHNSTON, *J. Amer. Chem.*, 1927, 49, 1421. — (57) HOLLAND, *J. Chem. Soc. London*, 1930, 122, 643. — (58) PEITENECHT, *Helv. Chim. Acta*, 1930, 13, 22. — (59) HAYEK, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1932, 207, 41; 212, 786. — (60) DRIOT, *C. R.*, 1910, 150, 1427. — (61) DIETRICH et JOHNSTON, *J. Amer. Chem.*, 1934, 56, 296. — (62) SCHREINEMAKERS, *Z. anorg. Chem.*, 1904, 40, 145. — (63) CRASSEVENT, *Chimie et Industrie*, 30^e novembre 1933. — (64) BALL et AORUSS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1930, 52, 120. — (65) GIRE, *C. R.*, 1935, 200, 1213. — (66) GIRE, *C. R.*, 1936, 202, 1183. — (67) GIRE, *Rull. Soc. Chim.*, 1936, 1^e, 1241. — (68) GIRE, *Rull. Soc. Chim.*, 1936, 2^e, 2178

**N° 99. — Études sur l'absorption des hexènes par l'acide sulfurique;
par A. KIRRMANN et E. SAITO (20.4.43).**

On a étudié l'action à froid sur différents hexènes de l'acide sulfurique aux concentrations inférieures à celle qui provoque la polymérisation. Il y a toujours formation d'esters acide, et d'alcools. Pour le diméthyl-2.3-butène-1, il y a isomérisation en tétraméthyléthylène même à 0°.

Le résultat le plus frappant a été la formation de systèmes à trois phases liquides. On a étudié particulièrement la vitesse de dissolution des hexènes. Souvent elle est grossièrement constante. On peut déterminer un seuil de concentration nécessaire pour l'acide. Les carbures se classent en deux groupes. Ceux qui peuvent former un alcool tertiaire présentent une valeur de seuil voisine de 50 0/0, les autres une valeur supérieure à 60 0/0.

L'action de l'acide sulfurique sur les carbures éthyléniques a fait l'objet d'abondants travaux. Les plus nombreux concernent la polymérisation, par les acides très concentrés. D'autres ont eu pour but l'hydratation en alcools et utilisent des acides moins concentrés. Le présent travail apporte une contribution à l'étude des acides relativement peu concentrés, agissant sur quelques hexènes.

Le milieu réactionnel étant hétérogène, nous l'avons soumis à une violente agitation mécanique. Les études ont porté d'une part sur la vitesse d'absorption, d'autre part, sur les produits formés. Dans ce dernier domaine nous n'avons guère fait que généraliser les résultats déjà connus, mais les études sur les vitesses sont presque entièrement nouvelles. Le dispositif expérimental a été très simple et adapté à l'utilisation d'une faible quantité de matière. Ainsi on a pu effectuer des mesures nombreuses et explorer un assez grand domaine. En revanche, la précision des mesures n'a pas été poussée très loin. 2 à 3 cm³ d'hydrocarbure et 4 à 5 cm³ d'acide sont introduits dans un tube, placé lui-même dans un bain d'eau ou de glace. Un agitateur à 1500 tours par minute environ transforme très rapidement le mélange en une émulsion. A intervalles échelonnés, souvent de 10 à 20 minutes, on fait basculer l'appareil pour introduire le mélange dans un tube gradué, fixé par un rodage. La séparation des phases se fait en 1 à 2 minutes par centrifugation. On lit le volume à 1/20 cm³ près. Ainsi on peut tracer la courbe des niveaux de séparation en fonction du temps.

Dans quelques cas (hexène-1, cyclohexène, tétraméthyléthylène), on observe une diminution progressive de l'hydrocarbure. Les produits formés (alcools hexyliques et sulfates acides d'hexyles) se dissolvent dans l'acide sulfurique. D'autres fois, le phénomène se complique (hexène-2, méthyl-2-pentène-2). Peu après le début de l'expérience, on voit apparaître un système à trois phases liquides. Une couche complexe vient s'intercaler entre le carbure surnageant et la phase aqueuse.

Ce phénomène ne semble pas avoir été signalé. Il est assez inattendu, puisque les systèmes à trois liquides sont rares, et il complique l'étude. Cependant, la diminution de la phase légère définit encore une vitesse d'absorption tout à fait

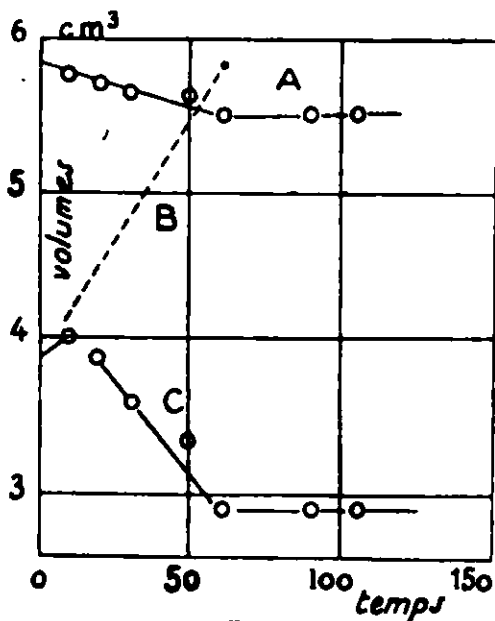


Fig. 1

4 cm³ acide à 52 0/0 $t = 20^{\circ},5$.

2 cm³ méthyl-2, pentène-2 (1).

A: volume total.

B: courbe de la vitesse de dissolution.

C: volume de la couche acide.

comparable à celle des exemples simples. L'observation de la deuxième interface permet de suivre l'augmentation de la phase moyenne, généralement visible dès la deuxième mesure (15 à 20 minutes). Le système à trois phases peut être stable. Un échantillon de la couche moyenne, obtenu avec le méthyl-2-pentène-2, a été isolé et conservé. Il a évolué en formant encore trois phases qui se sont maintenues pendant plusieurs mois.

Le méthyl-2-pentène-2 présente un cas particulièrement curieux. Formant trois phases aux concentrations moyennes, il n'en présente plus que deux en dessous de 53 0/0. Le niveau supérieur change peu, mais l'abaissement de l'interface indique un accroissement de la couche organique. Son étude montre qu'elle se modifie profondément, et qu'elle correspond en fait, par sa composition, à la couche intermédiaire. C'est donc le carbure qui absorbe l'acide sulfurique.

On peut cependant définir une vitesse d'absorption de l'hydrocarbure. Quand on trace les courbes de variation des niveaux liquides, on observe des points anguleux assez nets, suivis de paliers (fig. 1). Ces points définissent le temps d'absorption totale, d'où l'on peut déduire une vitesse moyenne. Celle-ci possède une signification réelle dans l'hypothèse d'une vitesse effective assez constante. Or, cette constance approchée a été vérifiée expérimentalement dans les exemples d'absorption simple.

Au total, on peut définir une vitesse d'absorption au moins grossièrement constante dans chaque expérience et étudier sa variation en fonction de la concentration de l'acide et de la nature du carbure. Les mesures ont été faites d'une part à 0°, d'autre part, à la température du laboratoire.

Voici les résultats, indiquant les vitesses V , exprimées en 10^{-2} cm³ par minute, pour différentes concentrations C de l'acide sulfurique en g SO₃H₂ pour 100 g de solution.

		C	V		C	V
Hexène-1.....	0°	80,9	80	18°	80,9	80
		75,8	2		75,8	17
					72	6
Hexène-2.....	0°			23°	70	0,5
					76	70
		77	37		75	43
		76	21		74	29
Cyclohexène.....	0°	74	7	18°	73	11
					72	8
		70	6		70	40
		68	3,3		65	12
Méthyl-2-pentène-2 ...	0°	67	1,3	18°	62	3
					60	1,5
		54,1	17		54,1	150
		53	10°		53	50°
Tétraméthyl-éthylène ..	0°			25°	52	16
					50	13
		60	50		48,7	7
		56,4	26		60	65
Diméthyl-2.3-butène-1 ..	0°	54,7	16	15°	56,4	23°
		50,3	5		54,7	13°
		54,7	40			
					60	45°
					54,7	10°

(°) Valeurs initiales, suivies d'accélération.

(°°) Valeurs initiales, suivies de ralentissement rapide.

La vitesse d'absorption diminue très rapidement avec la concentration, et l'on peut définir, par extrapolation, un seuil de concentration de l'acide, capable d'agir sur l'hydrocarbure sous l'influence d'une agitation vigoureuse. Voici les valeurs du seuil :

	0°	Environ de 20°
Hexène-1.....	75 0/0	70 0/0
Hexène-2.....	73	69
Cyclohexène.....	67	60
Méthyl-2-pentène-2	52	46
Tétraméthyléthylène.....	48	
Diméthyl-2.3-butène-1	46	

Les différents isomères se divisent ainsi en deux groupes, suivant que, par hydratation, ils peuvent former un alcool secondaire ou un alcool tertiaire.

L'absorption est produite par une dissolution physique, immédiatement suivie de réactions chimiques, dont la première est la formation de sulfate acide d'hexyle, la seconde son hydrolyse en alcool hexylique. L'alcool a été isolé dans plusieurs cas. Le sulfate acide a été isolé comme sel de barium dans le cas de l'hexène-1 et décelé indirectement dans d'autres cas, en particulier par neutralisation des fonctions acide libre, suivie d'hydrolyse à chaud, qui consomme une nouvelle quantité

d'alcali. Les deux produits formés, alcool et éther-sel, peuvent ou se dissoudre dans la phase aqueuse ou constituer la phase intermédiaire.

L'hydrocarbure isolé après une action incomplète de l'acide sulfurique était en général le produit initial inattaqué. Mais dans le cas du diméthyl-2.3-butène-1, on observe sa transformation en tétraméthyléthylène, même à 0°. Il faut donc conclure que le sulfate acide formé peut subir, dans des conditions expérimentales très voisines, une scission régénérant soit le carbure initial, soit son isomère. La fixation d'acide sulfurique est donc réversible, même à froid, ce qui est bien conforme au ralentissement rapide de l'absorption observé pour les deux diméthyl-butènes (voir plus bas).

Voici quelques détails sur les expériences :

Hexène-1. — Ce carbure a été préparé par le bromure d'allyle et le bromure de propylmagnésium et purifié sur le sodium. L'acide sulfurique produit toujours une absorption simple, sans troisième phase (fig. 2 et 3). Dans une expérience de dissolution de 3 cm³ de carbure dans 4 cm³ d'acide à 75,8 0/0, la vitesse est restée

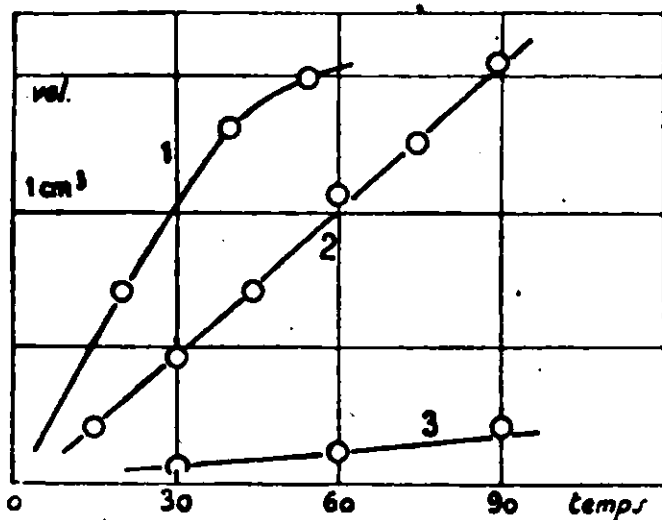


FIG. 2.
Hexène-1.

Influence de la température.

4 cm³ d'acide à 75,8 0/0
2 cm³ d'hexène-1

, 1. = 23° 2 = 18° 3 = 0°

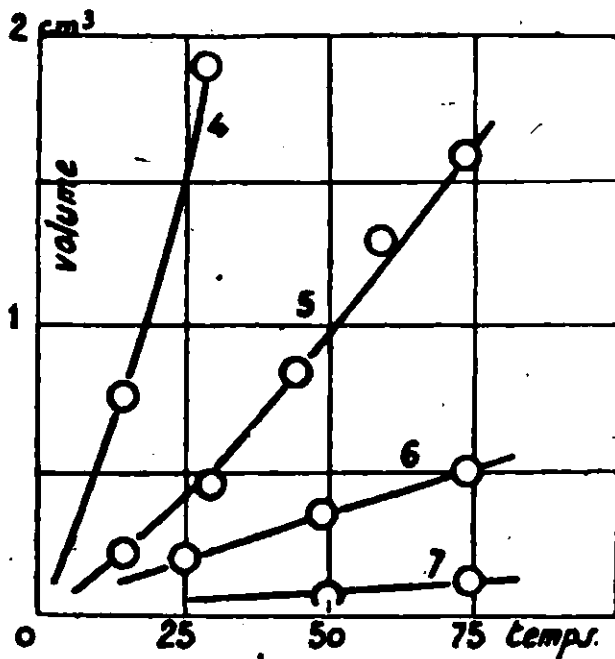


FIG. 3.
Hexène-1.

Influence de la concentration.

t = 18° 5 cm³ d'acide
2 cm³ d'hexène-1
4 = 80,9 0/0

5 = 75,8 0/0 6 = 72 0/0 7 = 70 0/0

constante, aux erreurs expérimentales près, pendant 150 minutes (il reste alors $0,4 \text{ cm}^3$) puis elle décroît progressivement, et il reste moins de $1/20 \text{ cm}^3$ au bout de 200 minutes). L'addition d'eau à la solution sulfurique a permis d'isoler un alcool bouillant à 135° (hexanol-2). Dans une expérience avec un acide à 93 0/0 on a isolé le sel de barium de l'acide hexylsulfurique.

Hexène-2. — La deshydratation de l'hexanol-3 a été effectuée d'après Tuot (1) par SO_4Cu . Le spectre Raman du produit contient toutes les raies essentielles connues pour les hexènes-2 *cis* et *trans*. Il faut cependant envisager la présence d'hexène-3.

Les expériences d'absorption conduisent à la formation de trois couches, dont celle de l'hydrocarbure se sépare rapidement, ce qui permet une mesure de vitesse facile. Le produit intermédiaire, par contre, nécessite une centrifugation plus longue pour laisser déposer la couche aqueuse.

L'action de carbonate de potassium sur la partie organique, préalablement lavée à l'eau, forme un sel qui ne peut être dû qu'au sulfate acide d'hexyle. La distillation permet d'isoler un alcool bouillant à 135° (hexanol-2 ou -3). Un essai interrompu après dissolution des $2/3$ du carbure a montré que l'isomère *cis* avait presque complètement disparu. C'est donc lui qui agit plus vite.

Cyclohexène. — Ce carbure a été obtenu par deshydratation sulfurique du cyclohexanol. L'absorption a toujours donné un système à deux phases liquides.

Méthyl-2-pentène-2. — Ce carbure a été préparé par deshydratation du méthyl-2-pentanol-2 par l'acide sulfurique et par l'acide toluène-sulfonique. Contrairement aux observations de van Risseghem (2) le carbure était mélangé d'un isomère caractérisé par son spectre Raman (701 f. , 1216 m. , 1653 aF.). La dernière raie permet d'affirmer que c'est le méthyl-2-pentène-1. Les acides à 54 et 53 0/0 ont donné des systèmes à trois phases liquides. La courbe d'absorption présente un point d'inflexion; la vitesse n'est donc pas constante (fig. 4).

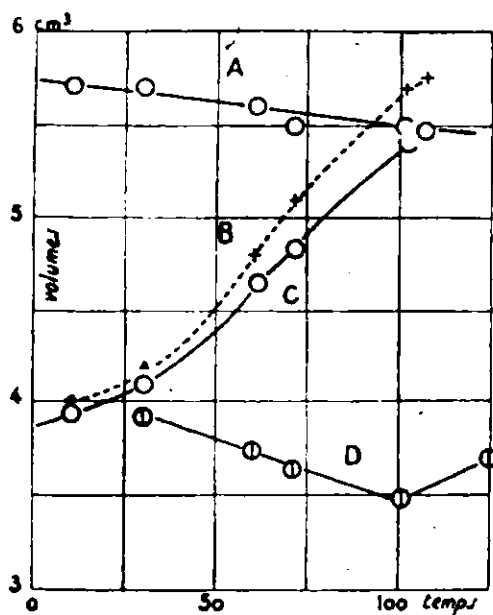


Fig. 4

4 cm^3 d'acide à 53 0/0

2 cm^3 méthyl-2, pentène-2 (1) à 0°

A: volume total.

B: courbe carbure absorbé en fonction du temps.

C: niveau supérieur de la couche intermédiaire.

D: volume de la couche inférieure (acide).

18,5 cm^3 de la couche intermédiaire, lavés à l'eau ont fourni par distillation 2 cm^3 d'un carbure dans lequel le spectre Raman indique un affaiblissement de la proportion de méthyl-2-pentène-1, dont l'action est donc plus rapide que celle de son isomère. On a d'autre part, isolé un alcool bouillant à 118° - 120° (méthyl-2-pentanol-2).

Les acides de 52 à 48 0/0 ne forment plus que deux phases, mais la phase organique augmente (fig. 1) et contient de l'alcool et du sulfate acide. Ce produit a été soumis à une étude plus détaillée. Un dosage de double liaison permet de connaître la proportion d'hydrocarbure restant. Un titrage acidimétrique direct, un autre après hydrolyse par ébullition avec un excès de soude, permettent de calculer la quantité d'acide sulfurique libre et de sulfate acide d'hexyle. Connaissant l'hydrocarbure resté libre et celui transformé en sulfate, on en déduit par différence la part transformée en alcool. La phase aqueuse contient uniquement de l'acide

sulfurique, comme le prouve la concordance des concentrations déterminées par une mesure de densité d'une part, par titrage d'autre part. On peut ainsi établir un bilan total en fonction du temps et déterminer la vitesse réelle d'action d'hydrocarbure sur l'acide sulfurique (fig. 5). La quantité d'alcool augmente d'une façon continue. La proportion de sulfate acide, par contre, reste constamment assez faible, ce qui confirme son rôle comme produit intermédiaire.

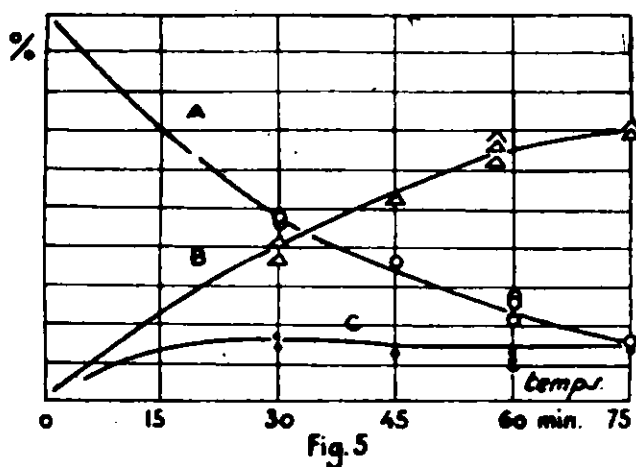


Fig. 5

Pourcentage du méthyl-2-pentène-2 sous forme de :

A : carbure libre.

B : alcool.

C : sulfate acide.

En fonction du temps.

Tétraméthyléthylène. — Ce carbure a été obtenu par deshydratation du diméthylbutanol-2 au moyen de différents catalyseurs : acide sulfurique, cuivre réduit, sulfate de cuivre anhydre. Ce dernier donnerait, d'après Tuot (1), le carbure à l'état de pureté. En fait, nous l'avons obtenu, dans les trois cas, mélangé de son isomère, le diméthyl-2.3-butène-1, caractérisé par sa fréquence 1651.

La différence des points d'ébullition suffit pour séparer les deux constituants. Nous avons enfin pu obtenir le tétraméthyléthylène assez pur d'emblée, par deshydratation de l'alcool à basse température (30° à 40°) par un fort excès d'acide à 60 0/0.

L'action de l'acide sulfurique sur le carbure donne deux couches. A 0° les courbes d'absorption présentent l'allure habituelle. Mais à 15°, elles sont fortement concaves vers le bas, et pour les acides à 56 et 54 0/0, elles tendent rapidement vers un palier. Ainsi il n'existe plus de vitesse constante, et la valeur du seuil n'est plus définie dans les conditions de nos expériences.

La solution obtenue à 0° se sépare en deux couches à 15° pour redevenir homogène par refroidissement, manifestant ainsi la réversibilité du phénomène et la plus grande solubilité de ce carbure à froid.

Diméthyl-2.3-butène-1. — Ce carbure, obtenu en même temps que le précédent, possède le spectre suivant :

730 af, 748 af, 893 m, 958 af, 1105 af, 1306 af, 1651 F. C'est, de tous les isomères étudiés, celui dont l'absorption est le plus facile. Il se produit deux phases. Comme

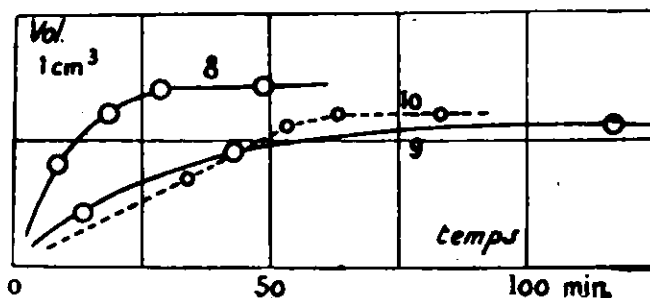


Fig. 6.

Diméthyl-2.3, butène-1.

- | | | |
|----|----------------------------------|-------|
| 8 | 4 cm ³ acide 54,7 0/0 | |
| | 1 cm ³ carbure | à 0° |
| 9 | 3 cm ³ acide 50,3 0/0 | |
| | 3 cm ³ carbure | à 0° |
| 10 | 4 cm ³ acide 54,7 0/0 | |
| | 1 cm ³ carbure | à 14° |

pour le tetraméthyléthylène, les courbes s'incurvent assez rapidement et tendent vers une saturation, même à 0°. On peut cependant déterminer encore un seuil d'action, voisin de 46 0/0 à 0°.

Le phénomène le plus frappant est la faible valeur de la vitesse de dissolution à la température ordinaire. Pour l'acide à 54 0/0 elle est quatre fois plus petite à 14° qu'à 0° (fig. 6).

L'absorption s'arrête très vite, au moins en apparence. En fait les phénomènes se compliquent. Après action prolongée d'un acide à 50 0/0, pendant 4 heures à 0°, on observe la formation du système à trois phases. Mais le carbure surnageant n'est plus le composé initial. C'est son mélange avec le tetraméthyléthylène. L'identification a été faite par le spectre. Cette isomérisation a été pratiquement totale, par l'action pendant 4 heures, d'un acide à 54,7 0/0.

(*) Pour la bibliographie, ainsi que pour des détails sur le présent travail, voir : E. SAITO, thèse d'Université, Strasbourg, 1943.

(1) Tuor, C. R., 1933, 196, 1231; 1940, 211, 561. — (2) Van RISSEGHEN, Thèse Bruxelles, 1937.

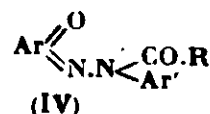
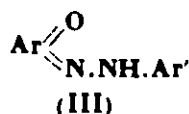
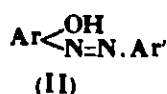
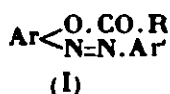
N° 100. — Sur la structure des dérivés acylés des colorants oxyazoïques d'après leurs spectres d'absorption. Série benzénique, par M^{me} P. RAMART-LUCAS, M^{me} M. GRUMEZ et M. M. MARTYNOFF (17.1.44).

Aucune méthode n'avait jusqu'ici permis de déterminer la structure encore si discutée des produits d'acylation des oxyazoïques. L'observation faite que les spectres des dérivés o-acylés (esters oxyazoïques) sont très voisins de ceux des composés azoïques obtenus en remplaçant, dans ces esters, le groupe O-CO-R par un H ou par un alcoyle, alors que les composés N-acylés (quinone-hydrazones) ont des absorptions très différentes, a permis aux auteurs d'établir, par l'analyse spectrale, la structure de nombreux dérivés acylés d'oxyazoïques.

Ils ont constaté que, quelles que soient la série étudiée (ortho ou para), la nature et la position des substituants sur les noyaux aromatiques, toutes les combinaisons étudiées dans la série benzénique ont la structure ester oxyazoïque.

Après avoir résumé brièvement les nombreuses recherches qui ont été poursuivies afin d'établir la structure des dérivés acylés des oxyazoïques (en particulier celle des dérivés ortho), par l'étude de leurs produits de réduction, et montré qu'une telle méthode est impuissante à déterminer si le groupe acyle est fixé à l'oxygène (forme ester I) ou à l'azote (forme quinone-hydrazone IV), l'un de nous a mis en évidence que cette structure peut être aisément connue par l'analyse spectrale (1).

D'après ce que l'on connaît de l'influence exercée sur l'absorption par l'estérification de la fonction phénol, il était en effet à prévoir qu'un ester tel que (I) doit avoir sensiblement le même spectre que l'azoïque obtenu en remplaçant la fonction ester par un H ou par un alcoyle et, par ailleurs, doit avoir une absorption très différente de celle de la N-acyl-quinone-hydrazone isomère (IV). C'est ce que l'expérience a entièrement vérifié.



Ces recherches avaient été entreprises afin non seulement de connaître la structure encore si discutée des composés formés par acylation directe des oxyazoïques, mais encore de rechercher l'influence qu'exerce la présence des substituants fixés sur les noyaux aromatiques, en ce qui concerne l'orientation de la réaction. On pouvait en effet se demander si, suivant la nature de Ar et de Ar', les oxyazoïques se comportent au cours de l'acylation, comme ayant soit la forme (II), soit la structure (III).

La question était d'autant plus intéressante que si l'équilibre entre les formes (II) et (III) est généralement admis, il n'a été jusqu'ici mis en évidence que dans le cas du benzène-azo- α -naphthol, et seulement par l'analyse spectrale (Kuhn et Bär) (2).

Nous avons mesuré l'absorption des produits d'acylation de nombreux ortho- et para-oxyazoïques de la série benzénique.

Contrairement à l'opinion de certains savants (voir le mémoire précédent), toutes les substances que nous avons soumises à l'analyse spectrale possèdent la structure ester (I), quels que soient le nombre, la nature et la position des substituants présents sur les noyaux aromatiques.

Ayant ainsi établi que tous les dérivés acylés possèdent bien la constitution (I), il reste à tenter d'expliquer les transpositions intramoléculaires qui s'effectuent soit au cours de l'acylation des oxyazoïques, soit quand on soumet les esters ainsi formés à l'action des réducteurs. On sait que ces transpositions sont à la base

es controverses qui ont été soulevées, concernant les formules que l'on doit attribuer aux oxyazoïques libres et à leurs dérivés acylés.

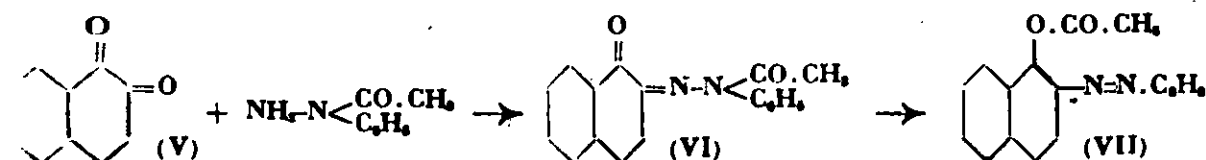
D'une part en effet, dans certains cas, l'oxyazoïque libre se trouve, d'après son spectre, surtout sous la forme (III) dans le mélange réactionnel (cas des ortho-benzène-azo-naphtols). Dans ce cas, par acylation, on devrait obtenir l'acyl-quinone-hydrazone (IV) alors que, comme nous l'avons établi il se fait uniquement ester (I).

D'autre part, les produits obtenus par réduction des esters ortho oxyazoïques correspondent surtout à ceux qui proviendraient normalement de l'acylquinone-hydrazone (IV).

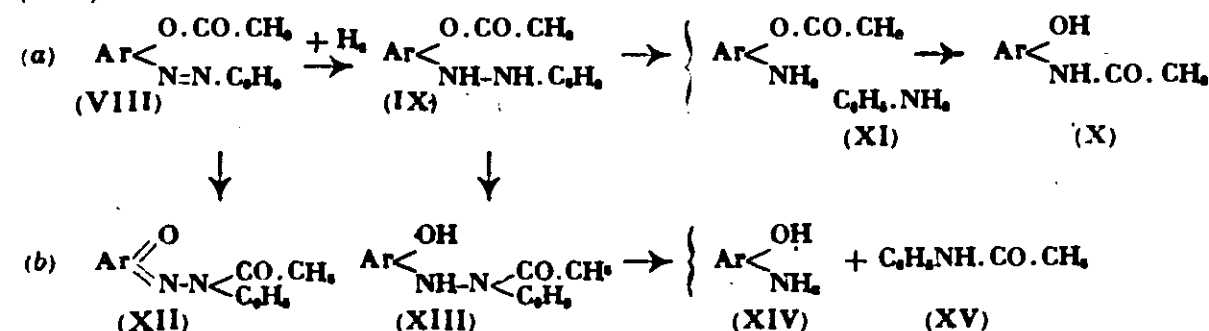
La formation d'un ester d'azophénol par acylation d'un composé qui se trouve surtout sous la forme (III), peut s'expliquer en admettant que, dans les conditions de l'expérience, ou bien la vitesse d'acylation est beaucoup plus élevée avec l'hydroxyle phénolique qu'avec le groupe -NH- et que l'équilibre (II) $\rightleftharpoons$ (III) se déplace rapidement en faveur de la forme azophénol, ou bien encore que, s'il se forme l'acyl-quinone-hydrazone, celle-ci s'isomérise immédiatement en ester selon (IV) $\rightarrow$ (I), comme le supposait Auwers.

Cette dernière hypothèse est appuyée par le fait que si par exemple, on traite l'ortho naphthoquinone (V) par l'acétylphénylhydrazine, il se forme uniquement un produit qui est identique à celui que l'on obtient en acétylant le β -benzène-azo-naphtol.

Or, ainsi qu'on le verra dans un prochain mémoire, ce composé possède d'après son spectre la forme ester (VII); il faut donc admettre que l'acétyl-quinone-hydrazone (VI), formée dans le premier stade de la réaction, s'isomérise aussitôt pour donner l'ester selon :



En ce qui concerne les transpositions intramoléculaires qui se produisent au cours de la réduction des esters ortho oxyazoïques, rappelons que cette réduction fournit généralement quatre produits de coupure. Par exemple, dans le cas d'un dérivé acétylé de la série benzénique (VIII), on peut isoler, après la réaction, une ortho-acétylure (X), de l'aniline (XI), un ortho-aminophénol (XIV) et de l'acétanilide (XV).



Or si les produits (X) et (XI) peuvent être considérés comme provenant normalement de la réduction de l'ester (VIII), selon la réaction (a), les corps (XIV) et (XV) correspondent aux produits de coupure de l'acétyl-quinone-hydrazone (XII), suivant (b).

L'hypothèse la plus simple, permettant de rendre compte du phénomène, serait celle d'une isomérisation soit de l'ester en acétyl-quinone-hydrazone selon (VIII) $\rightarrow$ (XII), soit encore de l'ester hydrazolique (IX), qui constitue le premier stade de la réduction de l'ester (VIII), en dérivé N-acétylé (XIII).

L'existence d'une tautométrie entre un ester oxyazoïque et la forme N-acyl-quinone-hydrazone ne semble avoir été jusqu'ici ni observée ni même envisagée.

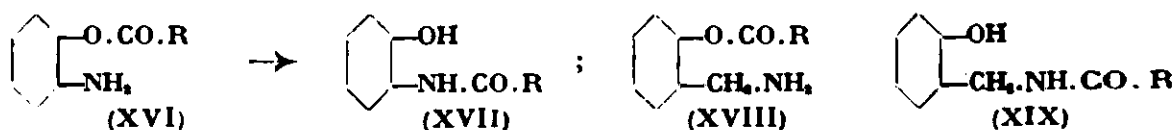
L'analyse spectrale de nombreux esters oxyazoïques de la série benzénique, effectuée en milieux neutres dans des conditions très diverses de concentration, soit sur des solutions fraîches, soit après un certain temps de contact, n'a pas permis de déceler la présence simultanée des deux formes dans aucune des solutions étudiées. Par ailleurs, on pouvait se demander si cette isomérisation n'avait pas lieu sous l'influence de l'acide acétique au sein duquel s'effectue ordinairement la réduction.

L'examen des spectres des solutions acétiques de chacun des esters étudiés, mesurés à diverses concentrations, sur des solutions fraîches et sur des solutions

ayant été chauffées au bain-marie pendant un certain temps, n'a pas permis d'éluider la question. Dans aucun cas il n'a été possible de constater l'apparition de bandes nouvelles permettant d'établir la présence d'une seconde forme.

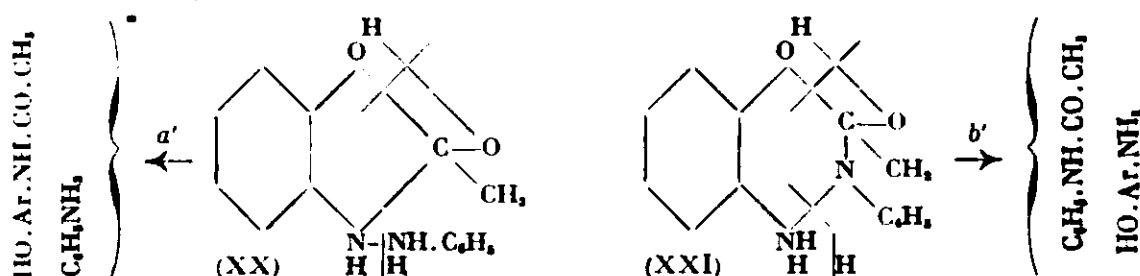
L'isomérisation de l'ester hydrazolique (IX) en le dérivé N-acétylé (XIII) ne semble pas non plus avoir été constatée. Elle a été envisagée par Goldschmidt (3), puis par Auwers (4) afin, précisément, d'expliquer la formation d'acétanilide et d'ortho-aminophénol par réduction des dérivés acétylés des ortho-oxyazoïques auxquels ils attribuaient la structure (VIII). Toutefois, ces auteurs n'ont apporté aucun argument d'ordre expérimental à l'appui de leur hypothèse.

Ajoutons, que si la migration d'un groupe acyle d'un ester phénolique sur un atome d'azote situé en ortho vis-à-vis de cette fonction, selon (XVI) $\rightarrow$ (XVII), est très fréquente, nous n'avons trouvé aucun exemple d'une telle migration lorsque l'azote se trouve situé en β vis-à-vis du noyau. C'est ainsi qu'aucune transposition du type (IX) $\rightarrow$ (XIII) ou (XVIII) $\rightarrow$ (XIX) ne paraît avoir été observée.

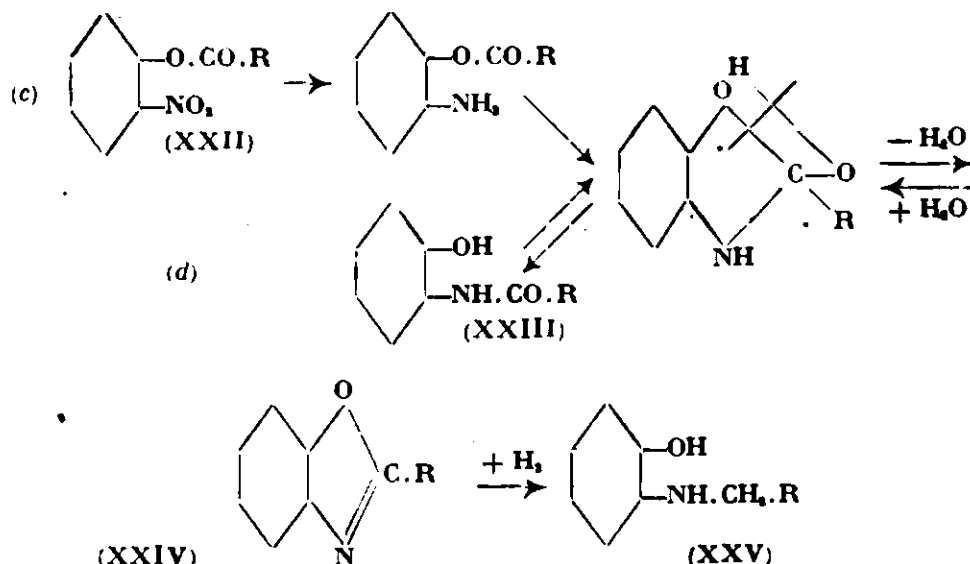


Il semble possible d'expliquer simplement la formation des quatre produits de réduction des esters (VIII) en admettant que l'hydrazolique (IX), qui constitue le premier stade de la réduction, donne naissance, aussitôt formé, à des combinaisons cycliques (XX) et (XXI) qui, instables dans les conditions de la réaction, subissent une coupure réductive suivant (a') et (b').

Le schéma suivant résume ces diverses transformations :



La formation d'un dérivé tel que (XX) à partir de l'hydrazolique (IX) et sa rupture en N-acétyl-aminophénol sous l'influence des réducteurs (réaction a'), se conçoit aisément d'après ce que l'on connaît de la synthèse et des propriétés des benzoxazols et de leurs dérivés. On sait en effet qu'on peut les obtenir soit en réduisant l'ester d'un orthonitrophénol (XXII) (selon c), soit à partir d'un N-acétylaminophénol (XXIII) (réaction d). D'autre part, le benzoxazole obtenu (XXIV) donne, par réduction, l'orthoaminophénol (XXV) et, par hydrolyse, régénère l'acylaminophénol qui a servi à le préparer. L'ensemble de ces réactions peut être représenté par le schéma :



Bien que les composés de la série des benzoxdiazines (XXI) soient très peu connus, il semble également raisonnable d'admettre que l'hydrazolque (IX) peut donner naissance, par cyclisation au composé (XXI) qui, instable en présence de réducteur, se dissocie en acétanilide et ortho-aminophénol selon la réaction b'.

Specires d'absorption.

Afin d'être en état de déterminer, de façon générale, la structure des dérivés acylés des oxyazolques, il était tout d'abord nécessaire de soumettre au contrôle expérimental les hypothèses émises concernant le comportement spectral de ces composés, hypothèses qui peuvent être ainsi résumées :

1° Les spectres des dérivés O-acylés des oxyazolques (I) sont tout à fait semblables à ceux des combinaisons obtenues en remplaçant le groupe $-O.CO.R$ par un hydrogène ou par un radical alcoyle, et cela quels que soient le nombre, la nature et la position des substituants présents sur les noyaux aromatiques et quelle que soit la constitution de ces noyaux;

2° Les corps qui possèdent une fonction azolque ont des absorptions nettement différentes de celles des quinone-hydrazone correspondantes.

C'est ce que l'expérience a vérifié.

Nous avons d'une part mesuré l'absorption de quelques dérivés substitués du benzène-azo-méthane (terme le plus simple de la série) et pour lesquels une tautomérisation azophénol $\rightleftharpoons$ quinone-hydrazone ne peut être envisagée.

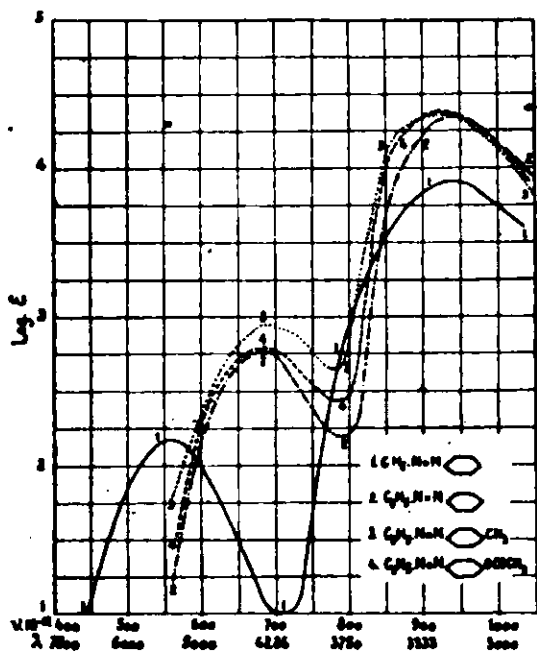


Fig. 1.

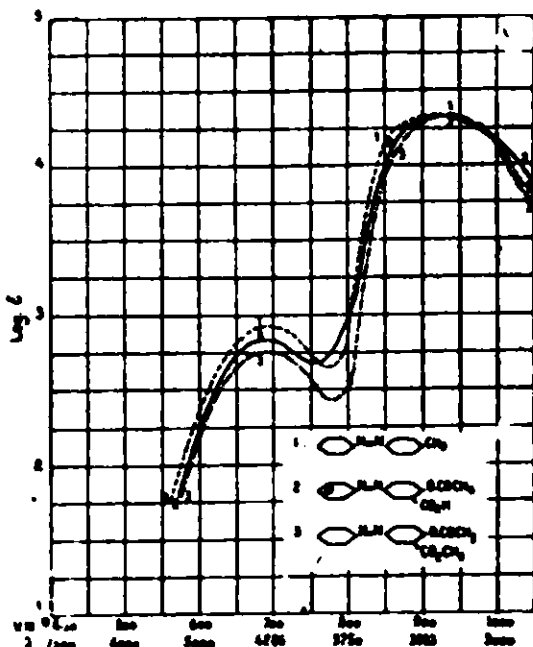


Fig. 2

Les résultats obtenus montrent que les spectres de toutes ces substances sont formés de deux larges bandes : l'une de faible intensité (soit A), est située dans le visible, l'autre, beaucoup plus intense (soit B), se trouve dans l'ultra-violet moyen (voir la courbe d'absorption du benzène-azo-méthane, fig. 1, courbe 1).

La variation d'absorption provoquée par le remplacement du groupe CH_3 du benzène-azo-méthane par un radical benzénique se traduit par un changement dans la position des bandes et dans l'intensité de leurs absorptions sans que la forme de ces bandes se trouve modifiée de façon essentielle (voir fig. 1 les courbes de l'azobenzène (2) et du 4-méthyl-azobenzène (3)).

De même l'introduction de substituants tels que $-COOH$, $-SO_3H$, $-CO.CH_3$, sur le noyau ne donne lieu qu'à un glissement plus ou moins important des bandes sans que l'allure générale des spectres varie de façon notable (voir fig. 2).

La présence d'un groupe alcoxy en position 2 provoque l'apparition d'une seconde bande dans l'ultraviolet (voir tableau I et fig. 3 et 4). Il est assez difficile de déterminer avec certitude laquelle de ces bandes correspond à B. Toutefois il semble que ce soit celle qui se trouve le plus près du visible. Le déplacement de cette bande vers les grandes longueurs d'onde par rapport à la bande B de l'azo-

benzène peut s'expliquer par le couplage qui s'exerce entre le noyau aromatique et le groupe alcoxy.

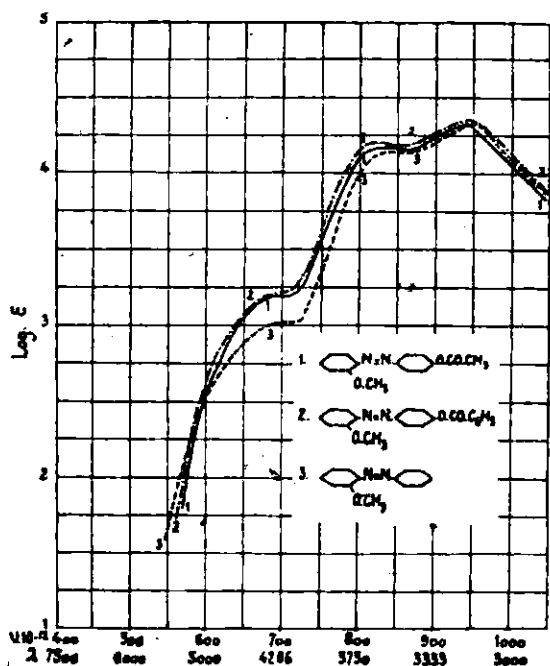


Fig. 3.

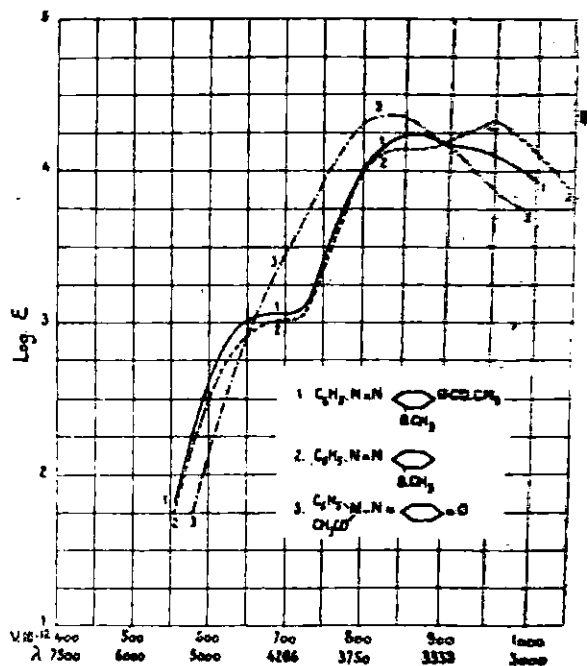


Fig. 4.

Si un alcoxy (ou un OH) se trouve en position 4 on observe une légère inflexion au voisinage de B (voir fig. 6 et 7), mais on ne peut discerner si cette inflexion correspond à l'existence d'une bande bien définie.

En définitive, sauf en ce qui regarde les dérivés ortho-alcoylés, tous les composés soumis à l'analyse spectrale qui possèdent d'une façon certaine un groupe Ar.N=N- ont, en milieu neutre, des spectres qui présentent exactement la même allure que celui du benzène-azo-méthane. La variation d'absorption provoquée soit par un changement dans la constitution des noyaux aromatiques, soit par la présence des substituants sur ces noyaux, consiste surtout en une différence dans les positions des bandes A et B, leur aspect restant le même.

Par ailleurs, l'hypothèse d'après laquelle le spectre du dérivé acylé à l'O (1) est très voisin de l'azolique obtenu en remplaçant le fonction ester soit par un H soit par un alcoyle s'est trouvée entièrement vérifiée (voir les courbes tracées sur les diverses figures).

Enfin, nous avons également étudié les spectres de quelques quinone-hydrzones et nous avons constaté qu'ils sont très différents de ceux des combinaisons azoliques (voir les fig. 4 et 9) qui contiennent respectivement les courbes des N-acétyl et N-benzoyl-phénylhydrazones de la benzoquinone.

Les résultats obtenus au cours de ces recherches ont rendu possible non seulement la connaissance de la structure des corps étudiés, mais aussi celle de l'influence qu'exercent sur l'absorption des esters oxyazoïques, le nombre, la nature et la position des substituants présents sur les noyaux aromatiques.

L'analyse spectrale de ces substances a été faite en solution dans l'alcool et, dans le cas des dérivés ortho, dans l'acide acétique. Les concentrations utilisées ont été généralement de N/2.000 et N/20.000. La position des maxima a été déterminée par M^{me} Guilmar au moyen de microphotomètre Sanie.

Nous avons résumé par des courbes (tracées en portant en ordonnées les logarithmes des coefficients d'absorption et en abscisses les longueurs d'onde et les fréquences) les principaux résultats obtenus. Sur les tableaux I et II sont indiqués les maxima d'absorption exprimés en fréquences $\times 10^{-12}$ des bandes principales de chacun des produits étudiés.

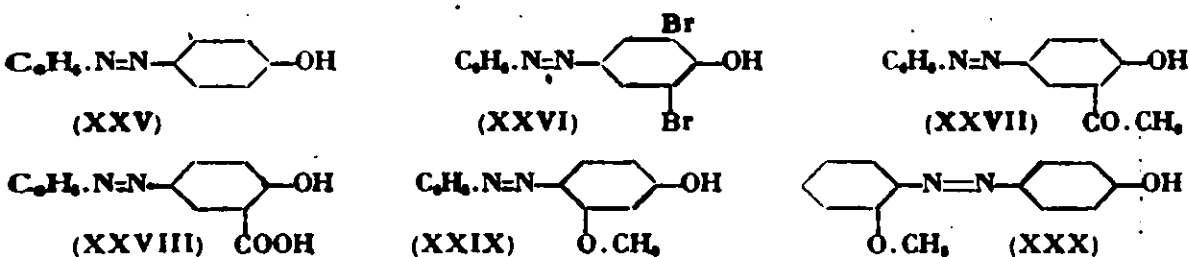
SUBSTANCES ÉTUDIÉES.

Les dérivés acylés ont été généralement obtenus par acylation directe des combinaisons libres. Sauf en ce qui regarde le 2-acétoxy-5-sulfo-azobenzène, dont l'étude sera discutée dans un autre mémoire, ils ont tous, d'après leurs spectres, la structure ester (I).

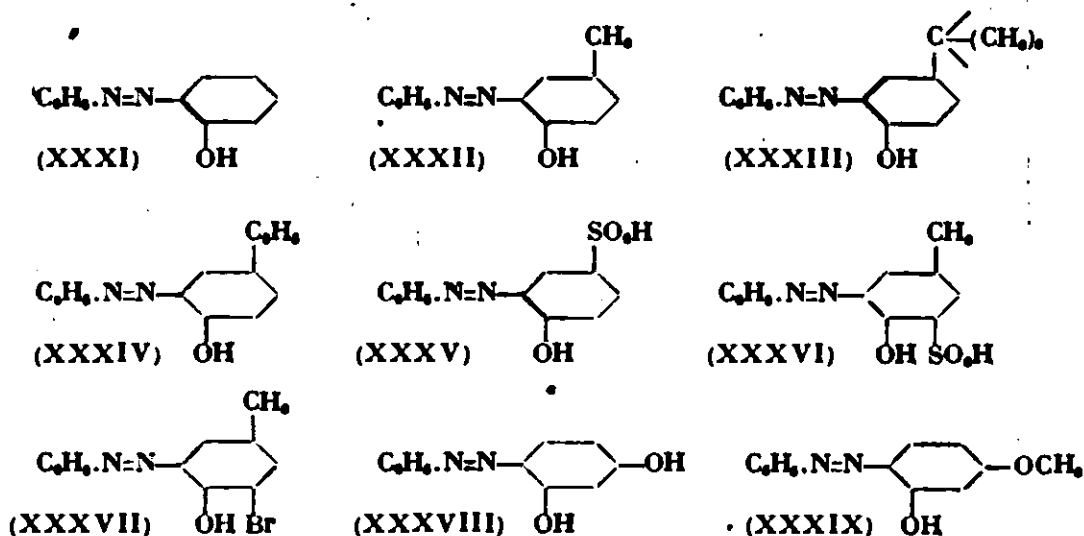
I. — Oxyazolques.

Les oxyazolques dont les esters soumis à l'analyse spectrale dérivent, ainsi que les substances dont les spectres ont été étudiés à titre de comparaison sont les suivants :

A. *Dérivés para.* — Le 4-oxy-azobenzène (XXV) et son éther oxyde, le 4-oxy-3,5-dibromo-azobenzène (XXVI), le 4-oxy-3-acétyl-azobenzène (XXVII), le 4-oxy-3-carboxy-azobenzène (XXVIII) et son ester méthylique, le 4-oxy-2-méthoxy-azobenzène (XXIX) et le 4-oxy-2'-méthoxy-azobenzène (XXX).



B. *Dérivés ortho.* — Le 2-oxy-azobenzène (XXXI), le 2-oxy-5-méthyl-azobenzène (XXXII), le 2-oxy-5-tert-butyl-azobenzène (XXXIII), le 2-oxy-5-phényl-azobenzène (XXXIV), le 2-oxy-5-sulfo-azobenzène (XXXV), le 2-oxy-3-sulfo-5-méthyl-azobenzène (XXXVI), le 2-oxy-3-bromo-5-méthyl-azobenzène (XXXVII), le 2-oxy-4-méthoxy-azobenzène (XXXVIII) et le 2-oxy-4-méthoxy-azobenzène (XXXIX).



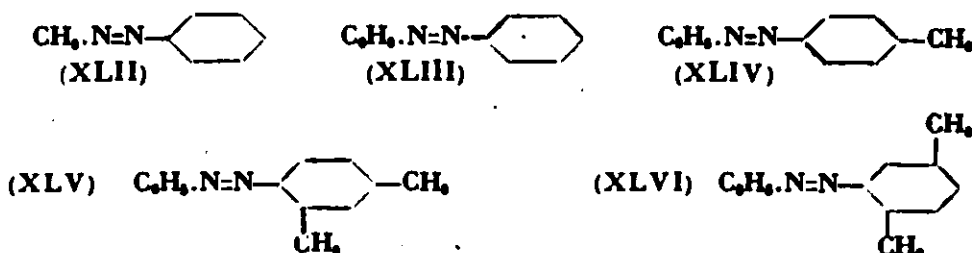
II. — Quinone-hydrazones.

La *p*-benzoquinone-acétylphénylhydrazone (XL) et la *p*-benzoquinone-benzoylphénylhydrazone (XLI) :



III. — Azocarbures.

Le benzène-azo-méthane (XLII), l'azobenzène (XLIII), le 4-méthyl-azobenzène (XLIV), le 2,4-diméthyl-azobenzène (XLV) et le 2,5-diméthyl-azobenzène (XLVI) :



MESURES D'ABSORPTION.

Spectres des dérivés acylés des 4-oxy-azobenzènes.

Les absorptions de tous les composés étudiés dans cette série sont très voisines (forme et position des bandes) de celles de l'azobenzène et du 4-méthyl-azobenzène; et, par contre, nettement différentes de l'absorption de la *p*-benzoquinone-acétylphénylhydrazone. Il est par suite possible de leur attribuer la structure ester-oxyazolque (1). Sur la figure 1 sont tracées les courbes de l'azobenzène (2), du 4-méthyl-azobenzène (3) et du 4-acétoxy-azobenzène (4); on trouvera sur la figure 4 (courbe 3) celle de la benzoquinone acétylphénylhydrazone.

L'introduction de radicaux tels que $-\text{CO}.\text{CH}_3$, $-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{CO}_2\text{CH}_3$ ou encore

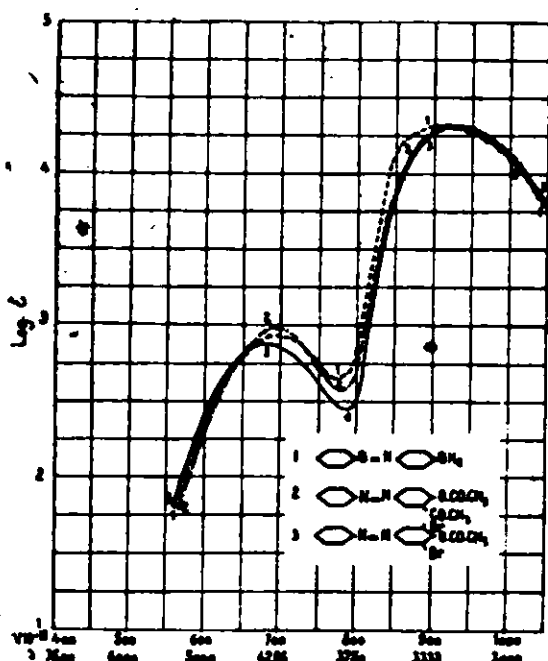


Fig. 5.

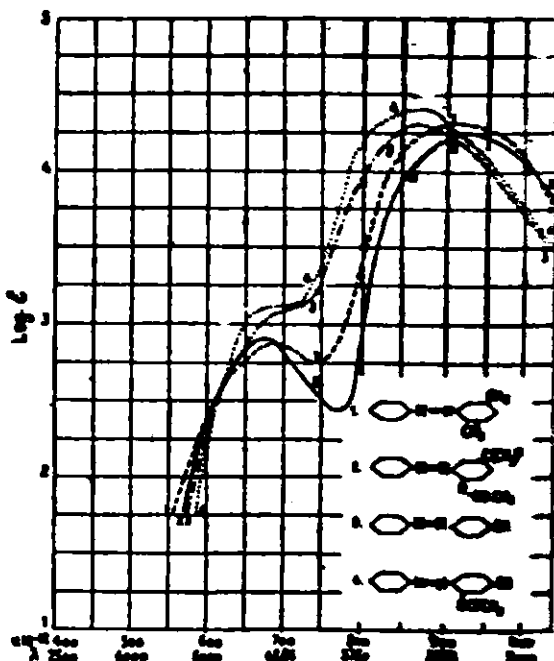


Fig. 6.

d'atomes de brome en position 3 vis-à-vis de la fonction azotée n'est accompagnée que de faibles variations dans l'intensité d'absorption et dans la position des bandes A et B dont la forme générale reste sensiblement la même (voir sur la figure 2 les courbes d'absorption du 4-acétoxy-3-carboxy-azobenzène (2) et de son ester méthylique (3) et, sur la figure 5, les courbes des 4-acétoxy-3,5-dibromo-azobenzène (3) et 4-acétoxy-3-acétyl-azobenzène (2)).

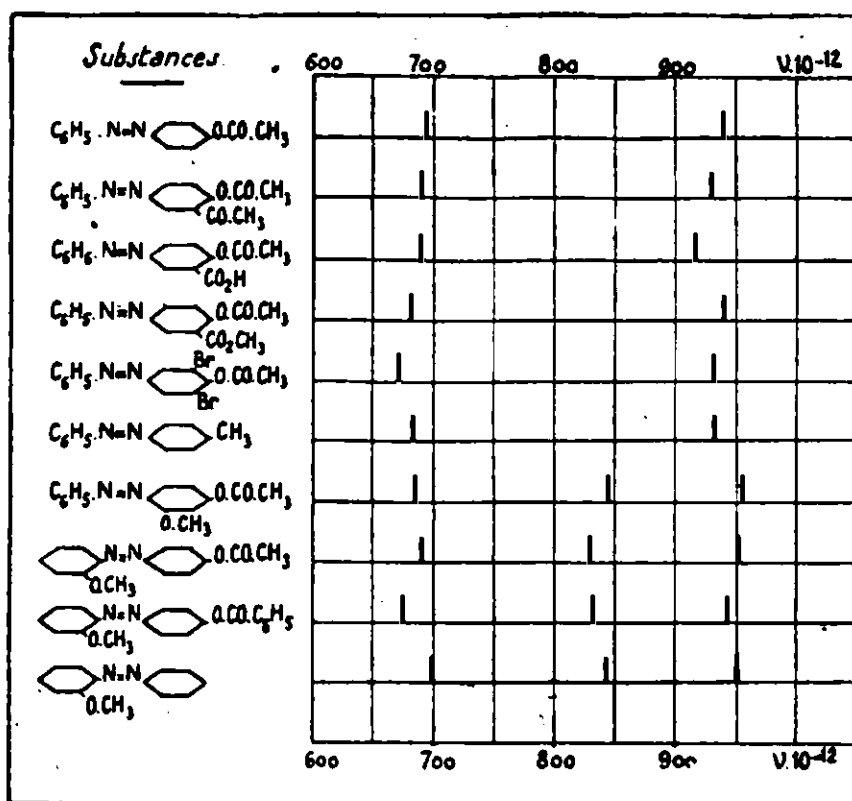
Nous avons signalé que la présence, dans ces composés d'un alcoxy en ortho provoque l'apparition d'une nouvelle bande et un déplacement de l'absorption ultraviolette vers le visible. Comme la position de A reste sensiblement la même que dans le spectre de l'azobenzène, il en résulte que, dans les spectres des dérivés ortho-alcoylés, le minimum situé entre A et les bandes ultraviolettes ainsi que le maximum de A ne peuvent être mesurés avec autant de précision que dans le cas des autres substances (voir fig. 3 et 4).

Toutefois la structure azolque de ces composés ne peut faire aucun doute. Les courbes des dérivés acétylés et benzoylés des corps (XXIX) et (XXX) sont, en effet, tout à fait semblables à celle du 2-méthoxy-azobenzène qui dérive de ces corps par suppression de la fonction ester, ce qui correspond à une même structure. Or la synthèse de ce méthoxy-azobenzène a été réalisée par une méthode qui ne laisse aucun doute sur sa constitution (voir fig. 3).

Spectres des dérivés acylés des 2-oxy-azobenzènes.

Ici encore, l'absorption de ces substances est très voisine de celle des combinaisons dans lesquelles le groupe ester e é remplacé soit par un H, soit par un alcoyle. Il s'ensuit qu'on peut également leur attribuer la constitution ester oxyazoïque. La présence d'une fonction ester, en ortho vis-à-vis du groupe $-\text{N}=\text{N}-$, ne provoque aucun effet nouveau en ce qui regarde le comportement des composés azolques. Les courbes d'absorption des 2-acétoxy-5-méthyl- et 2-benzoyloxy-5-méthyl-azobenzènes ont été données dans un précédent mémoire (1), celle du 2-acétoxy-5-fer-

Tableau I.



butyl-azobenzène, déterminée par Schwarcz (5) est reproduite sur la figure 6 (courbe 2). On constate que toutes ces courbes ont la même allure que celle du 2-5-diméthyl-azobenzène, et que les positions des maxima des bandes A et B ne sont pas très différentes.

La présence d'un groupe SO_3H en ortho vis-à-vis du groupe acyloxy, celle d'un radical phényl en position 5 ou encore celle d'une seconde fonction ester en méta vis-à-vis de la première, n'exerce qu'une faible influence sur l'absorption, on observe seulement une légère variation dans les positions des bandes A et B (voir le tableau II). C'est ainsi que les courbes du 2-acétoxy-3-sulfo-5-méthyl-azobenzène (fig. 8, courbe 3), du 2,4-diacétoxy-azobenzène (fig. 9, courbe 2) du 2-acétoxy-5-phénylazobenzène (fig. 9, courbe 3), sont respectivement tout à fait semblables à celles du 2,5-diméthyl-azobenzène (fig. 8, courbe 1) et du 2,4-diméthyl-azobenzène (fig. 9, courbe 1).

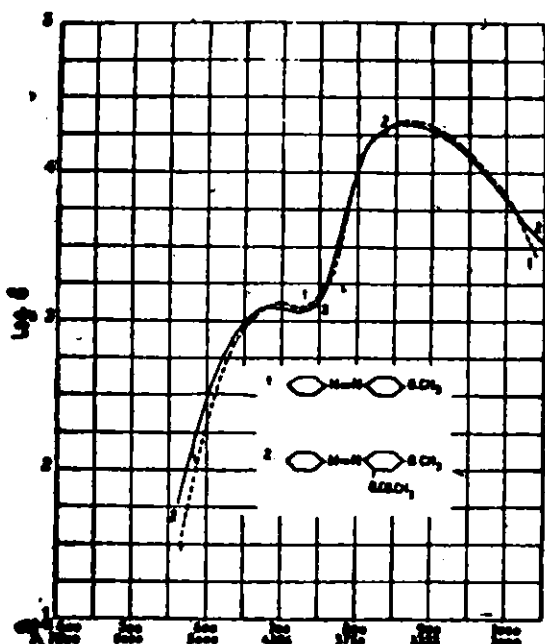


Fig. 7

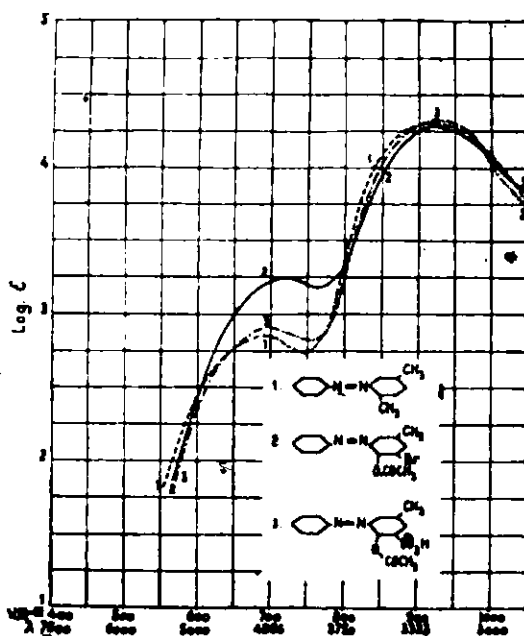


Fig. 8.

L'introduction d'un atome de Br en position 3 ne modifie pas, de façon sensible, la position des bandes A et B mais provoque une augmentation notable de l'intensité d'absorption de A (voir fig. 8, courbe 2).

Enfin, comme dans le cas des dérivés para, le remplacement d'un H du noyau par un hydroxyle ou par un groupe méthoxy est accompagné d'une augmentation de l'intensité d'absorption et d'un déplacement très notable de B vers les grandes longueurs d'onde, la bande A gardant sensiblement la même position.

Il s'ensuit que les deux bandes se trouvent rapprochées et qu'elles chevauchent partiellement l'une sur l'autre, ce qui a pour conséquence de rendre moins net le maximum de A.

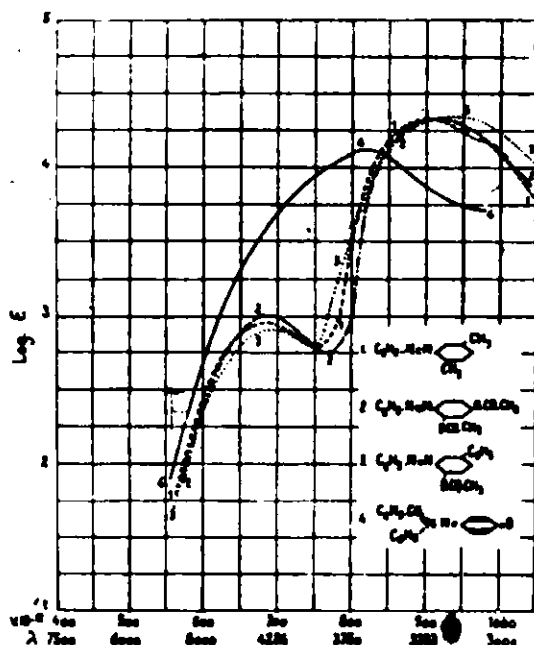


FIG. 9.

Cependant, étant donnée la grande analogie des spectres du 2-acétoxy-4-méthoxy-azobenzène et du 2-acétoxy-4-oxy-azobenzène avec les combinaisons azofques obtenues en substituant le groupe $OCO.R$ par un H (voir les courbes 3 et 4 de la fig. 6 ainsi que les courbes 1 et 2 de la fig. 7), la structure azolque de ces corps ne peut ici encore faire aucun doute.

L'étude spectrale de tous les dérivés ortho-acylés a également été faite dans l'acide acétique afin de rechercher si, dans ce solvant, les esters oxyazolques ne sont pas susceptibles de s'isomériser partiellement en acyl-quinone-hydrazones. Les résultats ont été négatifs; il n'a pas été possible de mettre en évidence, par analyse spectrale une telle tautomérie.

La différence d'absorption entre les solutions acétiques et alcooliques d'un même dérivé acétylé se traduit en effet par un léger déplacement des bandes et une faible variation de l'intensité d'absorption, la forme des bandes restant identique, ce qui représente l'effet normal d'un changement de solvant. Dans le tableau II sont indiquées les positions des maxima d'absorption des bandes des dérivés acétylés dans ces deux solvants. (Tableau II, p. suivante).

SYNTHÈSE ET PURIFICATION DES SUBSTANCES ÉTUDIÉES.

Toutes les substances étudiées ont été soigneusement purifiées par cristallisations en distillations répétées. Un bon nombre d'entre elles n'avaient pas encore été signalées. Parmi ces composés il en est qui dérivent d'oxyazolques eux-mêmes inconnus et qui seront décrits dans un prochain mémoire (ces oxy-azolques sont indiqués par un astérisque).

Nous avons représenté les dérivés acylés par les formules que l'on doit leur attribuer d'après leur analyse spectrale, formules qui sont parfois différentes de celles qui ont été données à ces dérivés par certains des auteurs qui les ont étudiés.

Tableau II.

Substances	Solvant	600	700	800	900	V.10-12
$C_6H_5.N=N$ 	alcool					
$CH_3.CO_2H$						
$C_6H_5.N=N$ 	$CH_3.CO_2H$					
$C_6H_5.CO_2H$						
$C_6H_5.N=N$ 	$CH_3.CO_2H$					
$C_6H_5.CO_2H$						
$C_6H_5.N=N$ 	$CH_3.CO_2H$					
$CH_3.CO_2H$						
$C_6H_5.N=N$ 	$CH_3.CO_2H$					
$CH_3.CO_2H$						
$C_6H_5.N=N$ 	$CH_3.CO_2H$					
$CH_3.CO_2H$						
$C_6H_5.N=N$ 	$CH_3.CO_2H$					
$CH_3.CO_2H$						
$C_6H_5.N=N$ 	$CH_3.CO_2H$					
$CH_3.CO_2H$						
$C_6H_5.N=N$ 	$CH_3.CO_2H$					
$CH_3.CO_2H$						
$C_6H_5.N=N$ 	$CH_3.CO_2H$					
$CH_3.CO_2H$						

Esters des oxyazobenzènes.

1° *Dérivés p-acylés.* — **4-acétoxyazobenzène.** — Obtenu par action de l'anhydride acétique sur le 4-oxyazobenzène, selon O. Wallach et L. Kiepenhauer (6), il cristallise dans l'alcool en feuillets orangés fondant à 89°.

4-acétoxy-3,5-dibromo-azobenzène. — Préparé en traitant le 4-oxy-3,5-dibromo-azobenzène par de l'anhydride acétique, conformément à J. T. Hewitt et W. G. Aston (7), ce corps, cristallisé dans CH_3COOH , se présente sous forme d'aiguilles orangées qui fondent à 143°-144°.

4-acétoxy-3-carboxy-azobenzène. — Nous avons obtenu cette substance en faisant agir l'anhydride acétique (15 g) sur le 4-oxy-3-carboxy-azobenzène (5 g). On chauffe le mélange à reflux pendant trois heures puis on précipite l'acétate formé avec de l'eau. Le précipité, soigneusement lavé, a été purifié par cristallisation dans l'alcool. Ce corps forme des cristaux orangés fondant à 143°-145°.

Dosage d'azole (Dumas). — Ce produit brûle assez difficilement, les combustions doivent être effectuées en le mélangeant avec de l'oxyde de cuivre pulvérisé.

Trouvé N 10,15 Calculé pour $C_{11}H_{11}O_4N_2$: N 9,86

4-acétoxy-3-carboxyméthyl-azobenzène. — Pour préparer cet ester on chauffe à reflux, pendant deux heures et demie, un mélange d'anhydride acétique (4,5 g) et de 4-oxy-3-carboxyméthyl-azobenzène (1,5 g). Par refroidissement le contenu du ballon se prend en masse cristalline jaune. Après le traitement habituel, on

recristallise le produit brut dans de l'alcool au sein duquel il se dépose en cristaux jaune-orangé, soyeux, fondant à 109°.

Dosage d'azole (Dumas).

Trouvé N 9,53 Calculé pour $C_{11}H_{11}O_2N_2$: N 9,39

4-acétoxy-3-acétyl-azobenzène. — Nous avons obtenu cet ester en portant à l'ébullition pendant deux heures et demi, de l'anhydride acétique (3 g) et 1,5 de 4-oxy-3-acétyl-azobenzène*. Après avoir traité le mélange comme à l'ordinaire, on purifie le produit brut par cristallisation dans de l'alcool légèrement étendu. Il cristallise alors en aiguilles orangées, brillantes, fondant à 69°.

Dosage d'azole (Dumas).

Trouvé N 10,21 Calculé pour $C_{11}H_{11}O_2N_2$: N 9,93

4-acétoxy-2-méthoxy-azobenzène. — Sa synthèse a été effectuée en chauffant pendant deux heures et demie, un mélange de 4-oxy-2-méthoxy-azobenzène* (4 g) et d'anhydride acétique (15 g). Cristallisé dans de l'alcool, ce corps se dépose en gros cristaux brillants, de couleur rouge orangé, fondant à 59-60°.

Dosage d'azole (Dumas).

Trouvé N 10,11 Calculé pour $C_{12}H_{13}O_3N_2$: N 10,37

4-acétoxy-2'-méthoxy-azobenzène. — Cet ester a été préparé en faisant agir un excès de chlorure d'acétyle (2 g) sur le 4-oxy-2'-méthoxy-azobenzène (2 g) dissous dans de la pyridine (10 g). On abandonne le tout 24 heures à la température ordinaire, puis on le verse dans SO_2H_2 dilué. L'ester précipite sous forme d'une huile rouge brun, qu'on lave à l'eau et qu'on fait cristalliser dans de l'alcool légèrement dilué. Après trois cristallisations, il est constitué par de belles aiguilles jaune orangé fondant à 59° (projection sur le bloc Maquenne), facilement solubles dans l'alcool et l'acide acétique.

Le même acétate a été obtenu en chauffant à reflux pendant deux heures, un mélange d'anhydride acétique (21 g) et d'oxyazoïque (7 g). Après le traitement habituel, on dissout le produit obtenu dans de l'alcool et l'on fait bouillir la solution quelques instants avec du noir animal afin d'éliminer des traces de résines. Une deuxième cristallisation dans de l'alcool dilué fournit un produit identique au précédent.

Dosage d'azole (Dumas). — Les combustions doivent être effectuées en mélangeant la substance avec CuO pulvérisé car elle brûle difficilement.

Trouvé N 10,82 Calculé pour $C_{12}H_{13}O_3N_2$: N 10,87

4-benzoyloxy-2'-méthoxy-azobenzène. — Nous avons obtenu ce bensoate en traitant l'oxyazoïque (3 g) dissous dans de la pyridine (30 g) par un excès de chlorure de benzoyle (9,5 g). Le mélange, maintenu à 40° pendant 12 heures a ensuite été versé dans SO_2H_2 dilué. Le produit brut est lavé à l'eau et traité par du noir animal au sein de l'alcool. Par refroidissement de sa solution alcoolique, il se dépose des cristaux orangés. Après trois cristallisations ces cristaux fondent à 85°.

Comme le produit précédent, il brûle difficilement et sa combustion doit s'effectuer au sein de CuO finement pulvérisé. La combustion difficile des esters oxyazoïques semble être due à la présence dans leur molécule de la fonction ester; en effet, les oxyazoïques libres et leurs éthers oxydes brûlent en général aisément.

Dosage d'azole (Dumas).

Trouvé N 8,38 Calculé pour $C_{16}H_{15}O_3N_2$: N 8,48

2° Dérivés ortho-acétés. — **2-acétoxy-5-méthyl-azobenzène.** — Ce corps a été préparé en chauffant à l'ébullition un mélange d'anhydride acétique et de 2-oxy-5-méthyl-azobenzène, selon K. v. Auwers et M. Eckardt (8). Par cristallisation dans l'alcool il se présente sous forme d'aiguilles orangées fondant à 86-87°.

2-benzoyloxy-5-méthyl-azobenzène. — Il a été également obtenu d'après les indications de K. v. Auwers et M. Eckardt (8), par action du chlorure de benzoyle sur l'oxyazoïque libre. Purifié par cristallisation dans l'alcool, il forme des aiguilles jaunes fondant à 113°.

2-acétoxy-3-brom-5-méthyl-azobenzène. — Obtenu par action de l'anhydride acétique sur l'oxyazoïque d'après J. T. Hewitt et N. A. Philipps (9) il est décrit par ces auteurs comme constitué par des cristaux rouges fondant à 83° et par Auwers (10) comme ayant le P. F. 81°. Il s'agit sans doute de déterminations faites en chauffant progressivement le produit. Nous avons en effet trouvé que le point de fusion instantané pris par projection sur le bloc Maquenne, est de 94°.

2-acétoxy-3-sulfo-5-méthyl-azobenzène. — Pour obtenir cet ester on a chauffé

à reflux pendant une heure, un mélange d'anhydride acétique (30 g) et d'oxyazolque (10 g). Après quelques instants de chauffage, on voit apparaître des cristaux jaunés-orangés et le contenu du ballon se prend en masse. On soumet le mélange au traitement habituel pour enlever l'excès d'anhydride acétique et l'on cristallise le produit dans de l'eau. Les cristaux orangés brillants ainsi obtenus contiennent deux molécules d'eau de cristallisation.

Dosage d'azote (Dumas).

Trouvé N 7,36 Calculé pour $C_{11}H_{11}O_4N_2S$, 2 H_2O : N 7,57

Dosage de H_2O . — Ce dosage a été effectué en chauffant le produit à 180° pendant 18 heures.

Trouvé H_2O 10,92 Calculé pour $C_{11}H_{11}O_4N_2S$, 2 H_2O 10,77

Le produit anhydre est rouge et n'a pas de point de fusion net.

Dosage d'azote du produit anhydre (Dumas).

Trouvé N 8,11 Calculé pour $C_{11}H_{11}O_4N_2S$: N 8,88

2-acétoxy-5-phényl-azobenzène. — Cet acétate a été obtenu en traitant une solution de 2-oxy-5-phényl-azobenzène (5 g) dans la pyridine (50 g) par un excès de chlorure d'acétyle (3 g). Après 24 heures de contact à la température ordinaire, on verse le mélange dans SO_2H_2 dilué et l'on purifie le produit brut par lavage à l'eau, puis par cristallisations répétées dans de l'alcool. L'acétate pur est formé de beaux cristaux jaune d'or aux reflets métalliques et fond à 89°. Il est facilement soluble dans l'alcool.

Ainsi que les autres esters il brûle difficilement et son analyse nécessite l'emploi de CuO finement divisé.

Dosage d'azote (Dumas).

Trouvé N 8,93 Calculé pour $C_{11}H_{11}O_4N_2$: N 8,86

2-acétoxy-5-sulfo-azobenzène. — Il a été préparé en chauffant pendant une heure au bain-marie, un mélange d'anhydride acétique (3 g) et de 2-oxy-5-sulfo-azobenzène (1 g). On détruit l'excès d'anhydride acétique par de l'alcool, on évapore à sec, reprend par de l'alcool et filtre à chaud pour éliminer un produit noir résineux qui se forme toujours en quantité assez importante. Le filtrat alcoolique est alors évaporé à sec et le résidu recristallisé dans de l'eau légèrement chlorhydrique. On obtient ainsi des cristaux jaunes très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Dosage d'azote (Dumas) (en présence de chromate de Pb).

Trouvé N 8,53 Calculé pour $C_{11}H_{11}O_4N_2S$: N 8,75

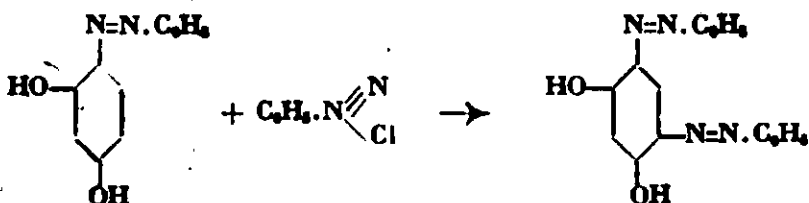
2-acétoxy-4-oxy-azobenzène. — Cette substance a été obtenue en condensant la monoacétylrésorcine avec le chlorure de benzènediazonium. Pour éviter la saponification de la fonction ester on doit opérer en présence de CO_2Na . Le sel de diazonium est préparé en dissolvant 18 g d'aniline dans 30 cm³ d'eau et 42 cm³ de ClH pur et en ajoutant à cette solution 14 g de NO_2Na dissous dans 25 cm³ d'eau. On le verse, en agitant fortement, dans une solution alcoolique glacée de monoacétylrésorcine (30 g d'acétate dans 600 cm³ d'alcool). Une coloration rouge apparaît aussitôt. Lorsque tout le sel de diazonium a été introduit, on ajoute au mélange 14 g de CO_2Na dissous dans 60 cm³ d'eau ce qui provoque la formation d'un précipité rouge orangé très peu soluble dans l'alcool. Le filtrat alcoolique, additionné d'une grande quantité de H_2O , abandonne la totalité du 2-acétoxy-4-oxy-azobenzène sous la forme d'un précipité orangé fondant à l'état brut vers 145°. On le purifie dans de l'alcool à 75° au sein duquel il se dépose sous forme de beaux cristaux « rouille » fondant à 154°-155°. Il est facilement soluble dans la soude et dans les solvants organiques.

Dosage d'azote (Dumas).

Trouvé N 11,15 Calculé pour $C_{11}H_{11}O_4N_2$: N 10,94

Le composé rouge orangé peu soluble dans l'alcool, purifié par cristallisation dans un mélange d'alcool et de chloroforme fond à 213°.

L'analyse et les propriétés de cette substance correspondent au 2,4-dioxy-1,5-diazobenzène que O. Wallach et B. Fischer (11) ont obtenu en condensant le chlorure de benzènediazonium avec le 2,4-dioxy-azobenzène selon :



Dosage d'azote (Dumas).

Trouvé 17,58 Calculé pour $C_{11}H_{11}O_4N_2$ N 17,61

Afin d'identifier cette substance de façon définitive, nous en avons préparé le dérivé diacétylé qui fond également à la température indiquée par O. Wallach et B. Fischer, à savoir 183°-184°.

Il faut donc admettre que, malgré toutes les précautions prises, la monoacétorsorcine s'hydrolyse partiellement au cours de la réaction. La résorcine ainsi mise en liberté se condense avec le chlorure de benzenediazonium pour donner le bisazoïque. Cette réaction secondaire se fait en quantité notable ce qui diminue considérablement le rendement en 2-acétoxy-4-oxy-azobenzène.

2-acétoxy-4-méthoxy-azobenzène. — Pour obtenir ce corps on chauffe à l'ébullition, pendant 2 heures, un mélange d'anhydride acétique (6 g) et de 2-oxy-4-méthoxy-azobenzène (2 g). On élimine comme à l'ordinaire l'excès d'anhydride acétique et le produit est cristallisé dans de l'alcool où il se dépose sous forme d'aiguilles orangées. P. F. 79°-80°.

Dosage d'azote (Dumas).

Trouvé N 10,66 Calculé pour $C_{12}H_{14}O_3N_2$: N 10,37

3° Dérivés o-p-diacétylés. — 2.4-diacétoxy-azobenzène. — La synthèse de cet ester a été réalisée en suivant les indications données par H. Goldschmidt et A. Pollak (12). On condense le 2.4-dioxyazobenzène avec un excès d'anhydride acétique mais contrairement à ces auteurs nous n'avons pas ajouté d'acétate de sodium au mélange réactionnel. Il forme des aiguilles orangées fondant à 106° (Goldschmidt indique 104°).

Quinone-hydrazones.

p-benzoquinone-acétylphénylhydrazone. — Préparée par condensation du chlorhydrate d' α -acétylphénylhydrazine avec la p-benzoquinone suivant les indications de Mac. Pherson (13), cette substance, après plusieurs cristallisations dans un mélange de benzène et de ligroïne, se présente sous la forme d'aiguilles jaunes fondant à 118°.

p-benzoquinone-benzoylphénylhydrazone. — Ce composé s'obtient en traitant la p-benzoquinone par le chlorhydrate d' α -benzoylphénylhydrazine selon Mac. Pherson (13). La durée de contact préconisée par cet auteur semble être insuffisante quand on opère à la température ordinaire, nous l'avons prolongée jusqu'à 10 heures. Cristallisé dans le benzène, ce produit est constitué par des prismes jaunes qui fondent à 174°.

Azocarbures.

Azobenzène. — Nous avons étudié l'absorption de ce produit sur un bel échantillon commercial soumis à des cristallisations répétées. Ce sont des paillettes orangées fondant à 68°.

4-méthyl-azobenzène. — Préparé selon P. Jacobsoff et W. Lischke (14), en traitant par de la soude pulvérisée un mélange de p-toluidine et de nitrobenzène porté à la température de 170°-180°; ce produit, après plusieurs cristallisations dans l'alcool, se présente sous la forme de beaux feuillets jaune brun à reflets d'or de point de fusion 67°.

2.4-diméthyl-azobenzène. — La synthèse de ce produit s'effectue également, selon P. Jacobson (15) en condensant la m-xylidine asym. avec le nitrobenzène en présence de soude pulvérisée. C'est une huile orangée bouillant à 192°-193° sous 24 mm.

2.5-diméthyl-azobenzène. — Cet azocarbure ne semble pas avoir été signalé. Nous l'avons obtenu, avec un bon rendement en introduisant peu à peu 20 g de soude pulvérisée dans un mélange de 22,6 g de p-xylidine et de 20 g de nitrobenzène porté à 180°. L'introduction doit durer 20 minutes pendant lesquelles on agite le mélange énergiquement, la température restant fixe. La masse refroidie est traitée par de l'eau chlorhydrique et le résidu est entraîné à la vapeur d'eau. Il faut distiller au moins 8 litres d'eau pour arriver à un entraînement à peu près complet du produit. C'est une huile orangée distillant à 198°-201° sous 25 mm.

Dosage d'azote (Dumas).

Trouvé N 13,17 Calculé pour $C_{12}H_{14}N_2$: N 13,33

(1) P. RAMART-LUCAS, *Bull. Soc. Chim. France*. — (2) R. KUHN et F. BÄR, *Lieb. Ann.*, 1935, 516, 143. — (3) H. GOLDSCHMIDT et O. LÖW-BEER, *Ber.*, 1905, 38, 1098. — (4) K. v. AUWERS et E. WOLTER, *Lieb. Ann.*, 1931, 487, 79. — (5) L. SWARCZ, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1939. — (6) O. WALLACH et L. KIEPENHAUER, *Ber.*, 1881, 14, 2617. — (7) J. T. HEWITT et W. G. ASTON, *J. Chem. Soc.*, London, 1899, 77, 716. — (8) K. v. AUWERS et M. ECKARDT, *Lieb. Ann.*, 1908, 359, 368. — (9) J. T. HEWITT et N. A. PHILIPPS, *J. Chem. Soc. London*, 1901, 79, 164. — (10) K. v. AUWERS, *Lieb. Ann.*, 1909, 363, 299. — (11) O. WALLACH et B. FISCHER, *Ber.*, 1882, 15, 2814. — (12) H. GOLDSCHMIDT et A. POLLAK, *Ber.*, 1892, 25, 1342. — (13) Mac. PHERSON, *J. Chem. Soc.*, London, 1899, 22, 371. — (14) P. JACOBSON et W. LISCHKE, *Lieb. Ann.*, 1898, 303, 205. — (15) P. JACOBSON, *Ber.*, 1895, 22, 2557.

N° 101. — Synthèses dans la série de l'hydroxy-3-pipéridine. I. Éthyl-1-hydroxy-3-pipéridine et phényl-1-hydroxy-3-pipéridine; par R. PAUL (26.10.44.)

On étudie et discute le mécanisme de la synthèse de l'éthyl-1-hydroxy-3-pipéridine à partir de l'époxy-1.2-chloro-5-pentane, du dichloro-1.5-pentanol-2, et du chlorure de tétrahydrofurfuryle.

On décrit également la synthèse de la phényl-1-hydroxy-3-pipéridine.

Les matières premières pour ces synthèses étant des dérivés immédiats de l'alcool tétrahydrofurfurylique, dérivé lui-même du furfural, on peut dire que ce dernier corps est un bon point de départ pour la préparation des deux hydroxy-3-pipéridines précédentes.

En étudiant la cyclisation des dérivés 1.2.5 du pentane, on a pu constater que lorsque la chaîne carbonée peut se fermer sur un atome d'oxygène pour engendrer un cycle hexatomique ou un cycle pentatomique, c'est toujours ce dernier qui se forme. Autrement dit, dans cette série, la formation des dérivés tétrahydrofuranniques, si elle n'est pas la seule possible, est infiniment plus facile que celle des dérivés tétrahydropyranniques. Un exemple typique est fourni par l'action des agents alcalins sur les deux monochlorhydrines isomères dérivant du pentane triol-1.2.5 :



Le premier de ces composés devrait pouvoir donner, semble-t-il, aussi bien l'époxy-1.5-pentanol-2 (form. A) que l'alcool tétrahydrofurfurylique (form. B) :



En fait, l'expérience montre que ces deux chlorhydrines conduisent à un seul et même alcool, l'alcool tétrahydrofurfurylique.

On peut se demander si les choses se passeront de la même façon lorsqu'à l'oxygène, on substitue d'autres atomes (S, Sc...) ou radicaux (>N-R, >P-R...) pouvant participer à la formation d'un cycle.

En particulier, il était intéressant de voir comment réagiraient des molécules susceptibles de se cycliser, soit sur un atome d'azote (série de la pyrrolidine et de la pipéridine), soit sur un atome d'oxygène (série du tétrahydrofuranne et du tétrahydropyranne).

Nous n'avons pu obtenir les quatre aminoalcools chlorés isomères qui nous auraient permis de résoudre complètement le problème :



Par contre, l'étude de certains dérivés des séries :



nous a donné quelques résultats assez significatifs qui font l'objet de cette note.

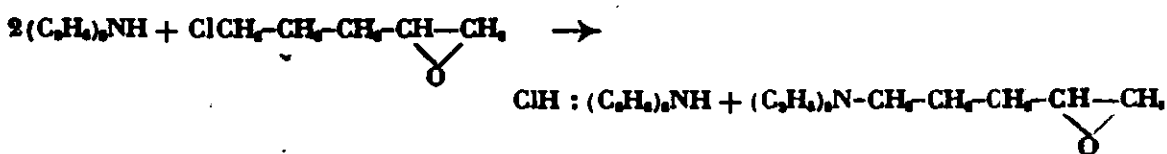
* * *

La matière première utilisée au cours de ce travail est l'époxy-1.2-chloro-5-pentane que l'on obtient assez facilement par action de la potasse pulvérisée sur une solution étherée de dichloro-1.5-pentanol-2. Comme tous les oxydes d'éthylène, l'époxy-1.2-chloro-5-pentane réagit aisément sur les amines grasses primaires et secondaires pour engendrer des aminoalcools; nous admettons, à la suite des travaux de M. Fourneau, que le groupement aminé se fixe sur le carbone primaire (3).

Nous admettons provisoirement, malgré l'absence de documents sur la question, que les amines aromatiques s'ajouteront de la même façon aux oxydes d'éthylène.

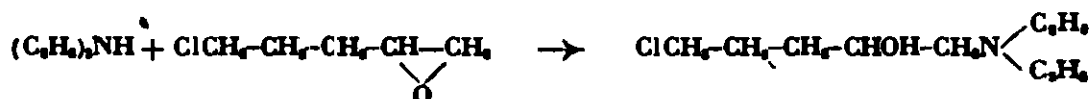
1. — Lorsqu'on fait réagir une molécule de diéthylamine sur une molécule d'époxy-1.2-chloro-5-pentane, on obtient un produit solide entièrement soluble dans très peu d'eau. En saturant cette solution de potasse, il ne se sépare aucune couche insoluble : ce seul fait est déjà fort instructif.

Une première hypothèse, peu vraisemblable, mais qu'on ne pouvait éliminer *a priori* consisterait, en effet, à admettre une réaction entre l'amine et le chlore :

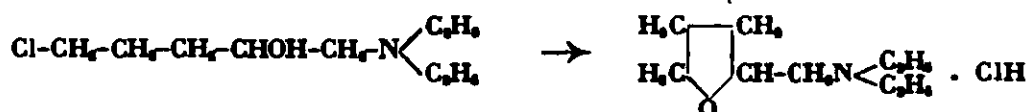


Comme il faut, pour cette réaction, deux molécules de diéthylamine pour une d'époxyde, nous aurions dû retrouver dans le produit de l'opération, la moitié de l'oxyde d'éthylène mis en œuvre, insoluble dans l'eau. Comme il se serait formé aussi du chlorhydrate de diéthylamine, lors du traitement à la potasse, il aurait dû se séparer une certaine quantité de diéthylamine. Nous avons vu qu'il n'en était rien.

Admettons maintenant la fixation de l'amine sur la fonction époxyde :

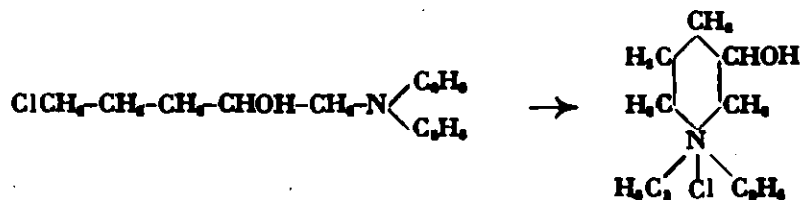


Deux modes de cyclisation sont à envisager pour cet amino-alcool. D'après ce qu'on sait de la facile formation des cycles tétrahydrofuranniques, on pouvait fort bien espérer obtenir la diéthyl-N-tétrahydrofurfurylamine :



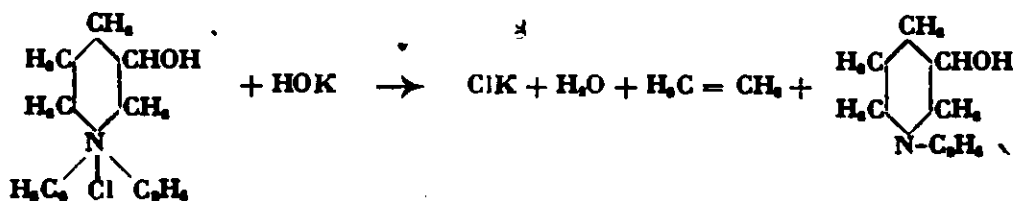
Le produit de la réaction eut été en effet entièrement soluble dans l'eau ; mais la potasse eut déplacé la diéthyl-N-tétrahydrofurfurylamine qui, nous l'avons vérifié, est insoluble dans les solutions alcalines concentrées. Cette hypothèse est donc à rejeter également.

Le second mode de cyclisation de l'aminoalcool conduit à un cycle pipéridinique :

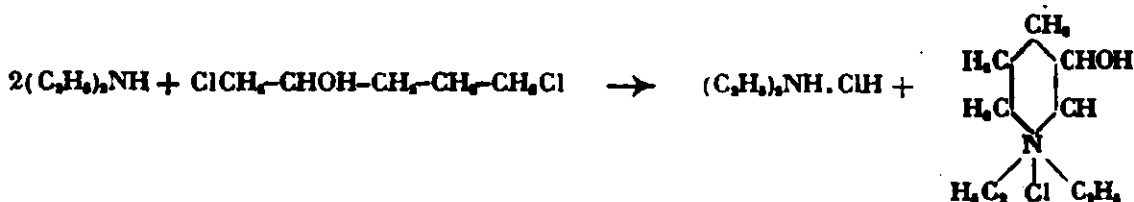


Seule, cette hypothèse est en accord avec les phénomènes de solubilité précités, car on sait que la plupart des chloroéthylates d'aminoalcools sont solubles dans l'eau, et qu'ils ne sont point altérés par les alcalis, même concentrés, à froid. Elle est d'ailleurs confirmée par les faits suivants :

Lorsqu'on porte à l'ébullition la solution du corps précédent, saturée de potasse, on observe un dégagement régulier d'éthylène, en même temps qu'il se sépare un aminoalcool dont l'analyse et les propriétés s'accordent avec la formule de l'éthyl-1-hydroxy-3-pipéridine :

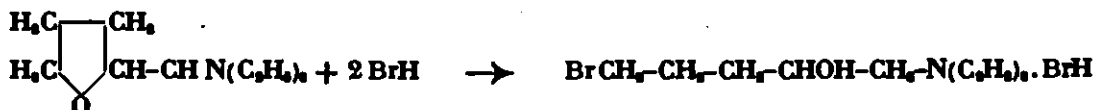


A la place de l'époxy-1.2-chloro-5-pentane, on peut encore utiliser le dichloro-1.5-pentanol-2, à condition de mettre en œuvre deux molécules de diéthylamine :



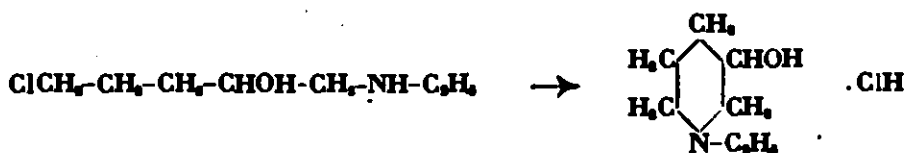
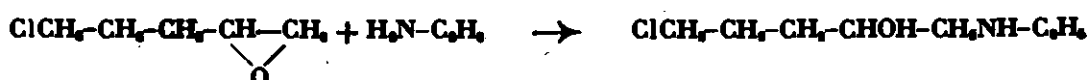
mais le rendement final en hydroxy-3-éthyl-1-pipéridine est moindre, sans toutefois qu'on ait pu déceler une cyclisation en 1.4.

Nous avons voulu voir encore si le remplacement du chlore par le brome modifierait le sens de la cyclisation. Le bromo-1-diéthylamino-5-pentanol-2 a été préparé par action de l'acide bromhydrique sur la diéthyl-N-tétrahydrofurfurylamine :



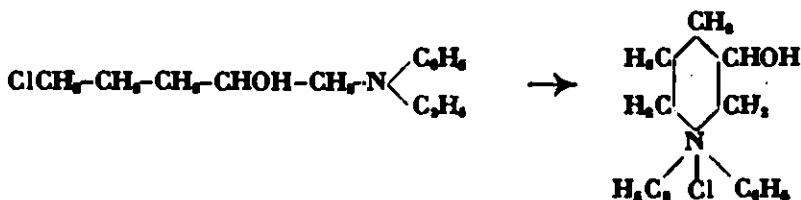
Lorsqu'on veut mettre l'aminoalcool en liberté, il se cyclise spontanément en donnant un bromure d'ammonium quaternaire, que la potasse bouillante décompose en éthylène et éthyl-1-hydroxy-3-pipéridine.

II. — Avec la monoéthylamine, l'époxy-1.2-chloro-5-pentane donne exclusivement l'éthyl-1-hydroxy-3-pipéridine :

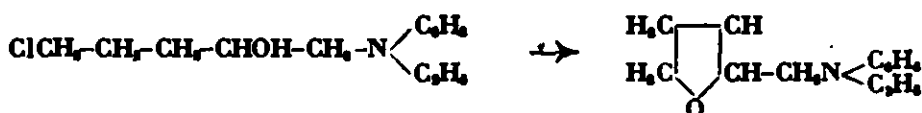


Le noyau pipéridinique se forme encore ici plus facilement que le noyau hydrofurannique.

III. — L'éthyl-N-aniline réagit, molécule à molécule, sur l'époxy-1.2-chloro-5-pentane, quoique moins facilement que la diéthylamine. Par analogie avec ce qui avait été observé dans le cas de cette dernière amine, on pouvait croire que l'aminoalcool résultant aurait subi la cyclisation pipéridinique :

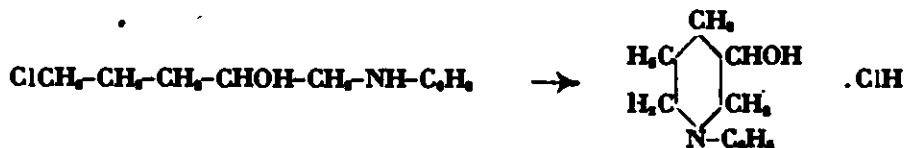


En réalité, l'action de la potasse concentrée bouillante sur le produit de la condensation n'entraîne aucun dégagement d'éthylène; il s'élimine seulement une molécule d'hydracide en 1.4 avec formation d'éthyl-N-phényl-N-tétrahydrofurfurylamine :



La formation du cycle tétrahydrofurannique est donc ici plus facile que celle du cycle pipéridinique.

IV. — L'aniline réagit également sur l'époxy-chloropentane et l'aminoalcool formé se comporte cette fois comme dans le cas de la monoéthylamine. C'est-à-dire que, sous l'action des alcalis, il se forme la phényl-1-hydroxy-3-pipéridine :



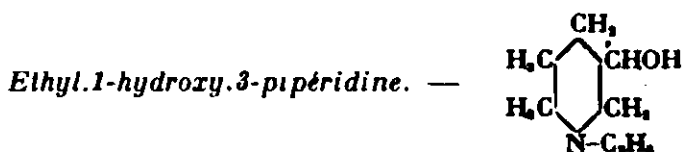
à l'exclusion de la phényl-N-tétrahydrofurfurylamine qu'on aurait pu envisager d'après le cas précédent.

* * *

De tout ceci, et sous réserve que nos essais en cours confirmeront le sens de l'addition des amines aromatiques à l'époxychloropentane, on peut conclure que lorsqu'une même molécule peut engendrer un cycle tétrahydrofurannique ou un

cycle pipéridinique, c'est ce dernier qui a le plus de chance de se former. Toutefois, la réactivité de l'atome d'azote, réactivité qui dépend de la nature et du nombre des radicaux qui lui sont liés, demeure le facteur déterminant le sens de la cyclisation.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.



1° Par action de la diéthylamine sur l'époxy-1.2-chloro-5-pentane.

On chauffe à 100°, en tube scellé, un mélange de 12 g d'époxy-1.2-chloro-5-pentane et de 7,5 g de diéthylamine, additionnée d'une trace d'eau. Très vite apparaissent de petits cristaux blancs, qui finissent par envahir toute la masse. Au bout de 6 heures, on laisse refroidir et le contenu du tube, entièrement solidifié, est dissous dans le moins d'eau possible.

Cette solution est saturée d'hydroxyde de potassium solide et on le chauffe à l'ébullition dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant à l'extrémité duquel est adapté un tube à dégagement. Il se sépare peu à peu un liquide insoluble, en même temps que se dégage de l'éthylène presque pur (98 0/0). On continue l'ébullition jusqu'à ce que le dégagement de gaz ait cessé.

On sépare la couche insoluble pesant 12 g et on la sèche sur quelques fragments de potasse fondue. Par rectification, on recueille 10 g d'éthyl-1-hydroxy-3-pipéridine bouillant à 97°-98° sous 21 mm (corr.).

C'est un liquide incolore, peu mobile, d'odeur vireuse, mais non désagréable. Très soluble dans l'eau, on peut le séparer presque intégralement de ses solutions par addition d'un excès de soude, ou mieux de potasse.

$D_{15}^{20} = 0,966$ $N_D^{20} = 1,47427$ R.M. = 37,55 trouvé R.M. = 37,79 calculé.

Dosage d'azote. — Calculé pour $C_7H_{11}ON$, N % 10,85 Trouvé, N % 10,86 et 10,92.

Le rendement, compté à partir de l'époxy-1.2-chloro-5-pentane est de 77 0/0.

2° Par action de la diéthylamine sur le dichloro-1.5-pentanol-2.

On chauffe en tube scellé pendant 12 h à 120°, un mélange de 15,7 g de dichloropentanol (M/10) avec 14,6 g de diéthylamine (2 M/10). Après refroidissement, le contenu du tube, presque entièrement solidifié, est dissous dans le moins d'eau possible, et on sature de potasse.

Le mélange est chauffé au bain-marie bouillant pour distiller la diéthylamine libérée; on renverse ensuite le réfrigérant et on porte à l'ébullition comme dans le cas précédent, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement d'éthylène.

De la couche insoluble qui s'est séparée au cours de cette dernière phase, on isole 6 g d'éthyl-1-hydroxy-3-pipéridine entre 95° et 98° sous 20 mm. Le rendement est donc de 46 0/0. Il se forme en outre des produits à point d'ébullition plus élevé (peut-être des dérivés diaminés) qui n'ont pas été étudiés.

3° Par action de l'acide bromhydrique sur la diéthyl-N-tétrahydrofurfurylamine.

a) La diéthyl-N-tétrahydrofurfurylamine a été préparée en chauffant en tube scellé, pendant 40 heures à 150°, 24 g de chlorure de tétrahydrofurfuryle avec 44 g de diéthylamine et 2 g d'iodure de sodium. On filtre le chlorhydrate de diéthylamine et le filtrat est chauffé jusqu'à 70° pour éliminer l'excès de diéthylamine. Le résidu est repris par l'acide chlorhydrique et on lave à l'éther la solution obtenue pour la débarrasser du chlorure de tétrahydrofurfuryle qui n'a pas réagi. On sature ensuite de potasse, et on sèche la couche insoluble qui se sépare, sur quelques fragments de potasse fondue.

Par rectification, on isole 25,5 g de diéthyl-N-tétrahydrofurfurylamine, sous forme d'un liquide incolore, et d'odeur assez agréable. Il bout à 83° sous 18 mm. Le rendement est de 81 0/0.

$D_{15}^{20} = 0,891$ $N_D^{20} = 1,44300$ R.M. = 46,71 trouvé R.M. = 47,14 calculé.

Dosage d'azote. — Calculé pour $C_8H_{13}ON$, N % = 8,91. Trouvé, N % = 8,85 et 8,98.

b) A une solution de 16 g (M/10) de diéthyl-N-tétrahydrofurfurylamine dans 8 g d'acide acétique cristallisable, on fait absorber 17 g (2 M/10) de gaz bromhydrique sec; on maintient ensuite le tout à 100° durant 3 heures.

Le produit de la réaction se dissout dans l'eau en donnant une solution limpide; on ajoute alors, en refroidissant, et goutte à goutte, de l'ammoniaque, jusqu'à ce qu'une nouvelle goutte ne provoque plus de trouble. Il se précipite une huile dense que l'on sépare rapidement de la couche aqueuse. Au bout de quelques minutes, cette huile s'échauffe spontanément et se prend en une masse translucide, de bromoéthylate d'éthyl-N-hydroxy-3-pipéridine.

Cette masse est dissoute dans un peu d'eau, et on traite la solution par la potasse à l'ébullition jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'éthylène, comme dans les deux cas précédents.

On isole finalement 9,6 g d'éthyl-1-hydroxy-3-pipéridine bouillant à 93° sous 13 mm. Le rendement est de 74 0/0.

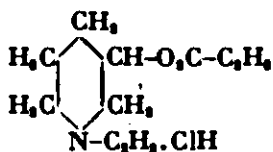
4° Par action de la monoéthylamine sur l'époxy-1.2-chloro-6-pentane.

On chauffe en tube scellé pendant 4 heures à 100° un mélange de 10 g d'époxy-chloropentane avec 4,5 g de monoéthylaminé.

En traitant par l'hydroxyde de sodium en excès le liquide épais ainsi obtenu, on isole 8 g d'éthyl-1-hydroxy-3-pipéridine. Le rendement est de 74 0/0.

Aucune confusion n'est possible avec le produit de la cyclisation en 1.4, l'éthyl-N-tétrahydrofurfurylamine, qui bout à 62° sous 12 mm.

Ester benzolique de l'éthyl-1-hydroxy-3-pipéridine (Chlorhydrate).

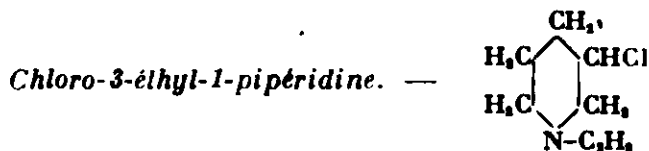


A une solution de 1,3 g d'éthyl-hydroxypipéridine dans 4 fois son volume de benzène, on ajoute, peu à peu, 1,4 g de chlorure de benzoyle. Le mélange s'échauffe et le chlorhydrate de l'ester benzolique précipite.

On l'essore, on le lave à l'éther de pétrole et on le fait recristalliser dans l'alcool absolu. Il forme de belles aiguilles groupées en rosaces et fusibles à 204° (bloc Maquenne, P. F. inst.). Peu soluble dans le benzène et l'acétone; insoluble dans l'éther de pétrole.

Dosage du chlore. — Calculé pour $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{NCl}$, Cl % = 13,17. Trouvé, N % = 13,38.

Cet ester possède des propriétés anesthésiques.



1^{re} méthode. — Dans un petit ballon muni d'un bon agitateur raclant, et renfermant 13 g d'éthyl-1-hydroxy-3-pipéridine, on ajoute, goutte à goutte, 12 g de chlorure de thionyle. On chauffe ensuite la masse vers 100°-120°, sans cesser d'agiter, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz sulfureux.

Le produit de la réaction est dissous dans l'eau et l'amine est libérée par addition d'un excès de potasse caustique. On extrait à l'éther et sèche sur le sulfate de sodium. Par distillation, on isole 9 g d'éthyl-1-chloro-3-pipéridine bouillant à 75° sous 20 mm. Rendement : 60 0/0.

C'est un liquide incolore, jaunissant lentement à l'air, peu soluble dans l'eau et possédant une odeur de moisi.

$D_{20}^{25} = 0,996$ $N_{20}^{25} = 1,46807$ R.M. = 41,17 trouvé R.M. = 41,13 calculé.

Dosage d'azote. — Calculé pour $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{NCl}$, N % = 9,49. Trouvé, N % = 9,71.

Son iodométhylate, qui se forme très facilement, fond vers 210° après recristallisation dans l'alcool.

2^e méthode. — On dissout 10 g d'aminoalcool dans 30 cm³ d'acide chlorhydrique concentré, et après avoir refroidi la solution obtenue à 0°, on la sature de gaz

chlorhydrique. La liquide est ensuite chauffé en tube scellé pendant 10 heures à 150°.

A l'ouverture du tube, on constate une certaine pression et à la surface du liquide flotte une pellicule goudronneuse que l'on sépare. La solution claire est saturée avec précaution d'hydroxyde de sodium en poudre et on décante la couche ambrée.

De celle-ci, on extrait 3.1 g d'éthyl-1-hydroxy-3-pipéridine inaltérée et 6.9 g d'éthyl-1-chloro-3-pipéridine. Rendement 60 0/0.

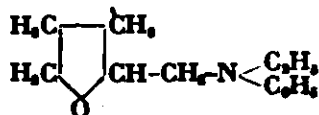
Picrate d'éthyl-1-chloro-3-pipéridine.

A une solution alcoolique bouillante de 3,2 g d'acide picrique, on ajoute 2,1 g d'éthyl-1-chloro-3-pipéridine. Par refroidissement, il se dépose des cristaux jaune pâle, que l'on fait recristalliser dans l'éthanol absolu.

$F = 156-157^{\circ}$ (bloc Maquenne - P.F. inst.)

Dosage d'azote. — Calculé pour $C_{15}H_{18}N_2O_7Cl$, $N\% = 14,83$. Trouvé, $N\% = 14,71$.

Ethyl-N-phényl-N-tétrahydrofurfurylamine.



On chauffe, durant 12 heures, à 125° un mélange de 12 g d'époxy-1.2-chloro-5-pentane (M/10) et de 12 g de monoéthylaniline (M/10). Le contenu du tube est devenu très visqueux, mais n'a pas cristallisé. On chasse alors dans le vide les réactants qui n'ont pas réagi et le résidu est dissous dans très peu d'eau.

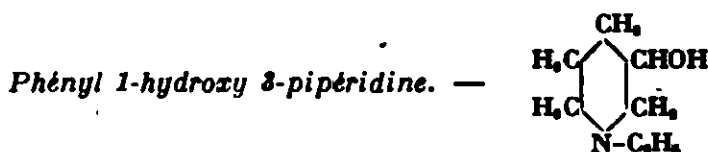
En saturant de potasse la solution obtenue, il se sépare immédiatement une couche huileuse, dont le volume n'augmente pas par chauffage prolongé à l'ébullition. On n'observe pas non plus de dégagement d'éthylène.

La partie insoluble dans l'eau est décantée, séchée sur quelques fragments de potasse fondue et rectifiée. On isole ainsi 10 g d'un liquide incolore, peu mobile, bouillant à 176°-177° sous 20 mm. Ses constantes et sa teneur en azote s'accordent bien avec la formule de l'éthyl-N-phényl-N-tétrahydrofurfurylamine.

$D_4^{20} = 1,052$ $N_D^{20} = 1,55962$ R.M. = 62,93 trouvé R.M. = 62,98 calculé.

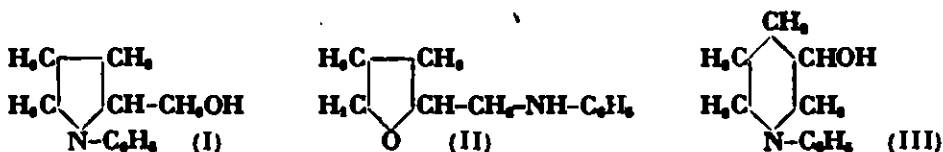
Dosage d'azote. — Calculé pour $C_{15}H_{18}ON$, $N\% = 6,82$. Trouvé, $N\% = 6,83$

Cette amine présente une fluorescence violette très nette.



Un mélange de 17 g d'époxy-1.2-chloro-5-pentane et de 14 g d'aniline a été chauffé pendant 12 heures à 120°. En traitant la masse visqueuse résultant par une solution saturée d'hydroxyde de potassium, il se sépare une huile insoluble qu'on sèche et rectifie. On isole ainsi 13 g d'un liquide incolore bouillant à 176° sous 16 mm.

Ses constantes et sa teneur en azote s'accordent avec l'une des trois formules suivantes :



On a trouvé en effet :

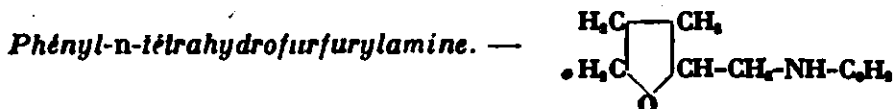
$D_4^{20} = 1,099$ $N_D^{20} = 1,57856$ R.M. = 53,49 Dosage d'azote. — $N\% = 7,84$

Or, pour les trois composés précédents, la teneur en azote est de 7,90 0/0; les formules I et III correspondent à une même réfraction moléculaire de 53,58, tandis que, pour la formule II, cette grandeur serait de 53,33.

Divers essais, qui feront l'objet d'une prochaine note, nous font considérer la formation d'une phénylpyrrolidine (formule I) comme fort improbable.

La formule II doit être écartée également : nous avons préparé, par une autre voie, la phényl-N-tétrahydrofurfurylamine, et ses constantes sont nettement différentes de celles que nous avons trouvées pour le corps précédent. Nous pouvons donc considérer celui-ci comme répondant à la formule III qui en fait la phényl-1-hydroxy-3-pipéridine.

Le rendement est de 51 0/0.



On chauffe à 160°, pendant 9 heures, un mélange de 24 g de chlorure de tétrahydrofurfuryle avec 60 g d'aniline. Le produit de la réaction, partiellement cristallisé, est traité par une solution concentrée d'hydroxyde de sodium ; en rectifiant l'huile insoluble qui se sépare, on recueille 25 g de phényl-N-tétrahydrofurfurylamine bouillant à 155°-156° sous 10 mm. (Rt : 70 0/0) et 11 g de produits non identifiés bouillant au-dessus de 200° sous la même pression.

La phényl-N-tétrahydrofurfurylamine est un liquide incolore présentant une fluorescence violette marquée, et beaucoup plus mobile que la phényl-1-hydroxy-3-pipéridine.

$D_{4}^{20} = 1,075$ $N_D^{20} = 1,56456$ R.M. = 58,58 trouvé R.M. = 58,85 calculé

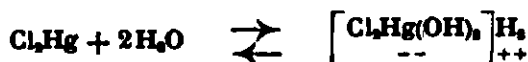
Dosage d'azote. — Calculé pour $C_{15}H_{15}ON$, N % = 7 90. Trouvé, N % = 8,09

(1) Mémoire à l'impression. — (2) R. PAUL, *Ann. de chimie (X)*, 1932, 18, 386. — (3) V. GRIGNARD, *Traité de chimie organique*, t. 18, p. 897.

(Faculté Libre des Sciences d'Angers.)

N° 102. — Hydrolyse du chlorure mercurique ; par Émile CARRIÈRE et Maurice LAFITTE (16.12.44).

Pour une concentration comprise entre 0,1029 et 0,00040 $\frac{\text{mol. g.}}{\text{litre}}$ l'hydrolyse peut s'interpréter pour l'équation :



la constante d'hydrolyse à 20° étant de $4,8 \times 10^{-12}$. Pour une concentration comprise entre 0,0004 et 0,000012 $\frac{\text{mol. g.}}{\text{litre}}$ l'hydrolyse peut s'interpréter par l'équation :



la constante d'hydrolyse à 20° étant $6,4 \times 10^{-7}$.

Analyse de chlorure mercurique chimiquement par.

Le chlore est dosé pondéralement sous forme de chlorure d'argent. Le mercure est dosé sous forme de sulfure mercurique en le précipitant à l'aide d'hydrogène sulfuré gazeux, la solution présentant un pH de l'ordre de 2, par emploi de violet de méthyle comme indicateur. Les précipités de chlorure d'argent et de sulfure mercurique sont recueillis dans de petits creusets filtrants en verre fritté. Ces précipités sont séchés à l'étuve, à 130° pour le chlorure d'argent, à 110° pour le sulfure mercurique.

Trouvé Chlore 26 Calculé Chlore 26,1
Trouvé Mercure 73,8 Calculé Mercure 73,9

Purification de chlorure mercurique altéré.

Nous avons purifié du chlorure mercurique altéré par un long abandon à l'air. L'analyse du produit ayant séjourné cinq jours, dans un dessiccateur à acide sulfurique, a donné les résultats suivants :

Cl 0/0 = 24,7 Hg 0/0 = 72,9

Les résultats de l'analyse peuvent s'interpréter en admettant la formation du complexe $\text{ClHg}(\text{OH})$, $3,5 \text{ H}_2\text{O}$ de poids moléculaire 315,5, renfermant :
 $\text{Cl O/O} = 11,2$ $\text{Hg O/O} = 63,4$

L'application de la règle des mélanges au calcul du chlore comme au calcul du mercure, indique qu'il y aurait une molécule du corps complexe mercurique, pour 9,5 molécules du chlorure mercurique.

Pour purifier ce chlorure mercurique altéré, 50 g de ce chlorure sont dissous dans 100 g d'eau à l'ébullition. Au cours du refroidissement, on fait passer un courant de chlore engendré par réaction de l'acide chlorhydrique sur de permanganate de potassium. Cette purification est répétée. Le produit cristallisé obtenu est séché par du papier filtre d'abord ensuite par abandon dans un dessiccateur à acide sulfurique. L'analyse du chlorure mercurique purifié a donné les résultats suivants :

Trouvé	Chlore O/O	26,2	Calculé	Chlore O/O	26,1
Trouvé	Mercure O/O	73,3	Calculé	Mercure O/O	73,9

Hydrolyse du chlorure mercurique.

Ley (1) en opérant à 25° et Kullgreen (2) en expérimentant à 85° - 100° ont étudié l'hydrolyse du chlorure mercurique. Ces deux auteurs mettaient en évidence la présence des ions hydrogènes en les faisant agir sur du saccharose dont ils déterminaient le degré d'inversion. L'hydrolyse est faible en solution de concentration supérieure à $\frac{1}{10}$ de mol/g par litre, elle augmente avec la dilution et la température.

Ley donne comme constante $6,4 \times 10^{-7}$.

Nous avons suivi pour l'étude de l'hydrolyse du chlorure mercurique la méthode déjà employée par Carrière et Faure (3) pour l'étude de l'hydrolyse du chlorure d'aluminium et par Risa Berkem (4) pour l'étude de l'hydrolyse du tungstate de sodium.

Nous avons utilisé une solution de chlorure mercurique de concentration $0,1029 \text{ Cl}_2\text{Hg} \frac{\text{mol/g}}{\text{litre}}$. Nous avons effectué une série de dédoublements en mesurant chaque fois le pH. Il n'a été fait usage que d'eau bidistillée.

Le rapport des concentrations en ion hydrogène après un dédoublement (H_2) et avant ce dédoublement (H_1) montre que l'hydrolyse du chlorure mercurique s'effectue suivant deux lois différentes selon la concentration :

1° Pour une variation de la concentration moléculaire du chlorure mercurique de 0,1029 à 0,0004, le rapport $\frac{(\text{H}_2)}{(\text{H}_1)}$ est égal à 0,80;

2° Pour une variation de la concentration moléculaire du chlorure mercurique de 0,0004 à 0,000012 le rapport $\frac{(\text{H}_2)}{(\text{H}_1)}$ est égal à 0,70.

Etude de l'hydrolyse pour les huit premiers dédoublements.

Les volumes étant doublés, le rapport des concentrations en ions hydrogènes après et avant dédoublement $\frac{(\text{H}_2)}{(\text{H}_1)}$ est égal à 0,80. Nous admettons qu'il se forme par hydrolyse un acide entièrement ionisé, les solutions étant très étendues. Le rapport $\frac{(\text{H}_2)}{(\text{H}_1)}$ exprime donc le rapport des concentrations des acides qui ont pris naissance. Les déterminations de conductivité de Grotrian (5) ont mis en évidence que la dissociation du chlorure mercurique est négligeable. Entre la variation de la concentration de l'acide engendré et la variation de la concentration du chlorure mercurique il existe approximativement la relation :

$$1/2 = (0,8)^n$$

L'équation d'hydrolyse suivante satisfait à cette condition :



Par application de la loi d'action de masse on a :

$$\frac{(\text{H}_2)[\text{Cl}_2\text{Hg}(\text{OH})_2]}{[\text{Cl}_2\text{Hg}]} = k$$

On peut poser :

$$\text{Cl}_2\text{Hg}(\text{OH})_2 = \frac{[\text{H}]^2}{2}$$

D'où :

$$2k = K = \frac{[\text{H}]^2}{[\text{Cl}_2\text{Hg}]}$$

En utilisant les valeurs relatives à la concentration de 0,1029 en chlorure mercurique on trouve :

$$K = \frac{10^{-14}}{1029 \times 10^{-4}} = 9,7 \times 10^{-12}$$

D'où $k = 4,8 \times 10^{-12}$.

La concentration en chlorure mercurique diminuant de moitié à chaque dédoublement, la concentration en ion hydrogène, conformément à l'équation d'hydrolyse adoptée, variera dans le rapport $\sqrt[3]{0,5} = 0,794$.

On déduit le pourcentage de chlorure mercurique hydrolysé en remarquant que deux ions hydrogène prennent naissance par formation de l'acide complexe d'où :

$$\text{Pourcentage hydrolysé} = \frac{(\text{concentration de l'hydrogène}) \times 100}{2(\text{concentration du chlorure mercurique})}$$

Les résultats obtenus sont portés dans le tableau suivant :

Dédoublement	Cl_2Hg	pH	(H^+) expérimental	(H^+) théorique	O/O hydrolyse
0	0,1029	4,0	0,000100	0,000100	0,048
1	0,05145	4,1	0,000880	0,000079	0,077
2	0,02572	4,2	0,000063	0,000063	0,122
3	0,01286	4,3	0,000050	0,000050	0,195
4	0,00643	4,4	0,000040	0,000039	0,312
5	0,00321	4,5	0,000031	0,000031	0,484
6	0,00160	4,6	0,000025	0,000025	0,781
7	0,00080	4,7	0,000020	0,000020	1,250
8	0,00040	4,8	0,000016	0,000016	2,000

Etude de l'hydrolyse du huitième au douzième dédoublement.

Les volumes étant doublés le rapport des concentrations en ion hydrogène, avant et après dédoublement $\frac{(\text{H}_2)}{(\text{H}_1)}$ est voisin de 0,7. Nous remarquons qu'entre la variation de la concentration en chlorure mercurique et la variation de la concentration de l'acide engendré il existe approximativement la relation :

$$1/2 \approx (0,7),$$

L'équation d'hydrolyse suivante satisfait à cette condition :



Par application de la loi de masse on a :

$$\frac{(\text{H})^2 [\text{Cl}_2\text{HgOH}]}{(\text{Cl}_2\text{Hg})} = K'$$

Comme $(\text{Cl}_2\text{HgOH}) = (\text{H})$ on a :

$$\frac{(\text{H}_2)}{(\text{Cl}_2\text{Hg})} = K'$$

En utilisant les valeurs relatives à la concentration de 0,0004 en chlorure mercurique on a :

$$\frac{(16 \cdot 10^{-4})^2}{4 \times 10^{-4}} = 6,4 \times 10^{-7}$$

La concentration en chlorure mercurique diminuant de moitié à chaque dédoublement la concentration en ion hydrogène conformément à l'équation adoptée variera dans le rapport $\sqrt[3]{0,5} = 0,707$. On déduit le pourcentage de chlorure mercurique hydrolysé, en remarquant qu'un seul ion hydrogène prend naissance par formation de l'acide complexe, d'où :

$$\text{Pourcentage hydrolysé} = \frac{(\text{concentration de l'hydrogène}) \times 100}{(\text{concentration du chlorure mercurique})}$$

Les résultats obtenus sont portés dans le tableau suivant :

Dédoublement	Cl ₂ Hg	pH	(H ⁺) expérimental	(H ⁺) théorique	% hydrolyse
8	0,000402	4,8	0,000016	0,000016	
9	0,000201	5	0,000010	0,000011	5
10	0,000100	5,2	0,000006	0,000008	6
11	0,000050	5,4	0,000004	0,000005	8
12	0,000025	5,5	0,000003	0,000004	12
18	0,000012	5,7	0,000002	0,000003	

Conclusion. — L'étude de l'hydrolyse du chlorure mercurique nous a conduit, pour des concentrations comprises entre 0,1029 Cl₂Hg $\frac{\text{mol/g}}{\text{litre}}$ et 0,000402 Cl₂Hg $\frac{\text{mol/g}}{\text{litre}}$ à représenter la réaction de l'hydrolyse par l'équation :



La constante de l'hydrolyse à 20° est $4,8 \times 10^{-12}$.

Pour des concentrations comprises entre 0,000402 Cl₂Hg $\frac{\text{mol/g}}{\text{litre}}$ et 0,000012 Cl₂Hg $\frac{\text{mol/g}}{\text{litre}}$ nous avons été amenés à représenter la réduction de l'hydrolyse par l'équation :

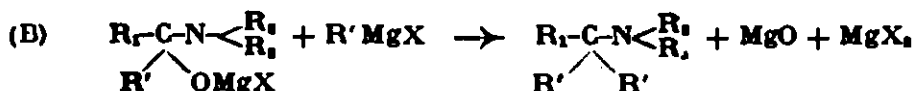


La constante de l'hydrolyse à 20° est $6,4 \times 10^{-7}$.

(1) LEY, Z. *Physik. Chem.*, 1899, 80, 193. — (2) KULLORSEN, Z. *Physik. Chem.*, 1918, 85, 466. — (3) CARRIÈRE et FAURE, *Bull. Soc. Chim.*, 1942, 9, 809 à 818. — (4) RIZA BERKEM, Thèse. Montpellier, 1938. — (5) GROTRIAN *Wied. Ann.*, 1883, 18, 177.

N° 103. — Contribution à l'étude de la réaction « anormale » de l'iodure de méthylmagnésium sur la N-diéthylbutyramide; par Marthe MONTAGNE et Thérèse GUILMART (24.1.45).

Le mode d'action le plus général des amides N-disubstituées avec les dérivés organomagnésiens est représenté par les deux schémas qui suivent :



Ces deux réactions, qui aboutissent à la formation de cétone ou d'amine tertiaire, coexistent fréquemment; leur apparition et leur importance relative dépendent de la nature des radicaux R₁, R₂, R₃, R' comme l'ont établi les travaux des auteurs qui se sont intéressés à cette question (1, 2, 3, 4, 5, 17, 18).

L'une de nous a montré (6) que, dans le cas où les radicaux R₁, R₂, R₃ sont aliphatiques (cas des butyramides N-diéthylées et N-diméthylées), une troisième réaction se manifeste lorsque le dérivé organomagnésien utilisé (R'MgX) est l'iodure de méthylmagnésium. Avec la N-diéthylbutyramide par exemple, on observe, à côté de la réaction cétonique (A) la formation de 2 amines tertiaires de

$$\begin{array}{ccc} \text{C}_2\text{H}_5-\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 & & \text{C}_2\text{H}_5-\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \swarrow \quad \searrow & & \swarrow \quad \searrow \\ \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{(I)} \\ \text{(II)} \end{array}$$
$$(C) \quad \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{OMgI} + \text{H} \cdot \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \text{CH}_2-\text{MgI} + \text{I} \cdot \text{CH}_3 = \text{C}_6\text{H}_5-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array} \text{CH}_2-\text{CH}_3 + \text{MgIOH} + \text{MgI} \\ \text{CH}_3 \quad \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$$

$$(\text{MgIOH} + \text{CH}_3\text{MgI} = \text{CH}_4 + \text{MgO} + \text{MgI}_2)$$
$$(C') \quad \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\boxed{\text{OMgI} + \text{H}}-\text{CH}_2-\boxed{\text{MgI} + \text{X}}\text{R} \\ \text{CH}_3 \quad \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array} = \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{CH}_2-\text{R} \\ \text{CH}_3 \quad \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array} + \text{MgIOH} + \text{MgIX}$$
$$\begin{array}{ccc}
 \text{C}_2\text{H}_5-\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 & & \text{C}_2\text{H}_5-\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\
 \diagup \quad \diagdown & & \diagup \quad \diagdown \\
 \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2-\text{R} & \text{(III)} & \text{CH}_3 \quad \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH} \\
 & & | \\
 & & \text{CH}_3 \quad \text{(IV)}
 \end{array}$$

4

dans CH_3MgI ; un essai dans lequel on introduisit *successivement* dans le magnésien d'abord l'amide N-diéthylbutyrique, puis l'iodure d'éthyle, conduisit à un mélange basique bouillant de 169° à 190° , très riche en base de formule I. Cela met en évidence le fait déjà signalé que la base « anormale » prend naissance à côté de la base « normale » (I) mais non pas à partir de cette dernière base (7).

La séparation des deux amines tertiaires, par l'intermédiaire de leurs picrates, n'est pas possible en raison des solubilités extrêmement voisines que possèdent les deux dérivés; par contre, l'acide perchlorique nous a conduit aisément au résultat cherché, par une technique tout à fait analogue à celle qui avait été utilisée pour séparer les bases I et II (8). A partir du perchlorate solide, on régénère quantitativement la base « anormale » tout à fait pure; elle bout alors à 205° - 206° , à 94° sous 16 mm. Les analyses, faites sur cette base elle-même et sur ses dérivés, correspondent à la formule brute attendue: $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}$.

Analyses :

Titrage acidimétrique. S: 0,1793; ClH N/10: 9,65 cm^3 ; P. M.: 185,9, théorie 185.

Combustion. S: 0,1948; CO_2 : 0,5895; H_2O : 0,2558; C 78,56; H 14,73.

Dosage N (Kjehldahl). S: 0,4610; ClH N/10: 24,8; N 7,58.

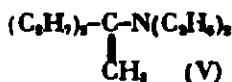
Théorie pour $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}$: C = 77,84; H = 14,69; N = 7,56.

Picrate. — F. 87° , très soluble à chaud dans les alcools méthylique et éthylique, le benzène, le toluène, l'acétate d'éthyle, le dioxane, passablement soluble à froid.

Perchlorate. — Cristaux incolores. F. 136° - 137° , recristallisés dans l'eau chaude.

Dosage Cl S: 0,3028; NO_3Ag N/10: 10,6; Cl 12,38; théorie: 12,42.

Il reste à établir que cette base $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}$ correspond bien à la formule III dans laquelle $\text{R} = \text{C}_7\text{H}_{13}$, c'est-à-dire à :

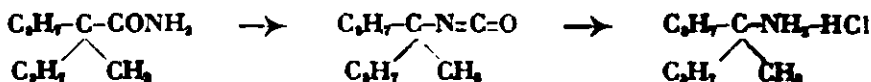


Synthèse de la base $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}$.

Nous nous sommes adressées à la méthode qui a servi déjà (9) à l'une de nous pour établir la constitution des bases I et II. Nous avons tout d'abord préparé la méthyl-dipropyl-acétamide par la méthode d'Haller et Bauer, c'est-à-dire par coupure à l'amidure de sodium de la méthyldipropylacétophénone; puis l'amide a été soumise à la dégradation d'Hofmann, et l'amine primaire, qui résulte finalement de cette dégradation, fut diéthylée à l'azote.

Préparation de la méthyldipropylacétamide. — Ce corps avait été obtenu déjà par le même procédé, par Leroide (11). Cet auteur indique que la coupure de la méthyldipropylacétophénone par l'amidure de sodium est accompagnée de la déshydratation partielle de l'amide, avec formation du nitrile correspondant. Nous n'avons pas observé ce phénomène, qui était dû peut-être à l'emploi d'un NH_4Na particulièrement actif. Dans nos expériences, la réaction de coupure a été assez paresseuse. En outre, en raison de son point de fusion peu élevé, il est difficile de séparer complètement la méthyldipropylacétamide de la méthyldipropylacétophénone qui lui donne naissance, les points d'ébullition de ces deux corps étant pratiquement les mêmes. Les huiles qui contiennent l'amide (Eb: 145° - $146^\circ/14$ mm) ont été abandonnées dans la glacière, l'amide cristallisée a été essorée et lavée à l'éther de pétrole; elle fond alors à $36^\circ,5$ (Kjehldahl N 0/0 8,9 théorie 8,91). Le rendement en amide cristallisée est faible et les huiles résiduelles en contiennent encore une notable proportion, ce qu'on vérifie par un dosage d'azote (N 0/0 = 6,7). Mais ces huiles peuvent, sans inconvénient, être soumises au traitement à l'hypobromite; l'isocyanate, formé par dégradation de l'amide qu'elles contiennent, est alors séparé très aisément de la cétone non transformée, dont le point d'ébullition est beaucoup plus élevé.

Dégradation d'Hofmann. — La méthyldipropylacétamide se comporte, vis-à-vis de l'hypobromite de potassium, comme toute la série des nombreux termes, appartenant à la série grasse ou à la série aromatique, étudiés déjà par l'une de nous seule (9) ou en collaboration avec B. Casteran (12). Il y a tout d'abord formation d'un isocyanate qu'on isole, puis qu'on hydrate en chlorhydrate d'amine, par action de ClH concentré à froid; les stades de la transformation sont donc les suivants :



La solution d'hypobromite de potassium, préparée d'après Hoogewerf (13) et rée, est utilisée en quantité théorique; on l'introduit progressivement, au fur à mesure qu'elle se décolore, dans l'amide (15,2 g) dissoute dans 30 g de benzène. On refroidit et on agite vigoureusement pendant toute la réaction. On décante la solution benzénique, on épuise à l'éther ou au benzène, on sèche sur CO_2K , et on stille. On obtient 11,8 g d'isocyanate d' α - α -méthopropylbutyle, liquide incolore à mobile qui bout à 76° sous 18 mm (Rt : 78 0/0).

Dosage N (Kjeldahl) S : 0,6388; SO_2H , N/10 : 41 cm^3 ; N 8,98; théorie : 9,0.

Hydratation. — Par contact, pendant 48 heures, de 20 g d'isocyanate avec 200 g de CH_3I concentré, il y a dissolution progressive, dégagement gazeux et dépôt de cristaux de chlorhydrate d'amine. On sature ensuite par la potasse et on épuise l'éther; après avoir séché sur CO_2K , on obtient, à la distillation, 13,3 g de méthyl-4-amino-4 heptane, bouillant à 145° sous pression normale. Picrate, F. 157° .

Diéthylation. — On opère comme il a été indiqué antérieurement (10) pour la synthèse des bases I et II. Les amines secondaire et tertiaire ont été séparées par action de l'anhydride acétique. Ici encore, on constate qu'une importante réaction de l'amine secondaire échappe à la deuxième éthylation. Finalement, on isole le méthyl-4 diéthylamino-4 heptane synthétique (formule V) qui bout à 105° - 207° sous pression normale.

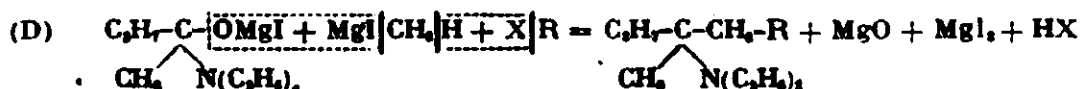
Picrate, obtenu en solution alcoolique, recristallisé dans le même solvant, F. 87° .

Perchlorate, recristallisé dans l'eau, F. $136^\circ,5$.

Ces dérivés ont été identifiés, grâce au point de fusion du mélange, aux mêmes dérivés de l'amine $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}$ qui provient de la condensation de la N-diéthylbutyramide avec CH_3MgI et $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$.

On a donc démontré que la réaction « anormale » des N-dialcoylbutyramides avec CH_3MgI et un halogénure RX correspond bien à une soudure en chaîne directe du radical R avec le reste $-\text{CH}_2$ qui provient de CH_3MgI .

Remarquons qu'au lieu du schéma C', nous pouvons aussi bien envisager un autre schéma de réaction (D) dans lequel l'atome d'halogène de RX s'éliminerait avec l'atome d'hydrogène enlevé à CH_3MgI :



HX réagissant immédiatement sur une molécule de CH_3MgI en excès.

Dans l'une et l'autre hypothèse (schémas C, C' ou D), nous constatons que la molécule CH_3MgI contient un atome d'hydrogène doué de propriétés particulières, solidaire de $-\text{MgI}$, et susceptible de s'éliminer en même temps que $-\text{MgI}$. On n'avait jamais observé jusqu'ici un tel phénomène, mais on sait que diverses réactions réductrices données par des dérivés organomagnésiens autres que CH_3MgI ($\text{C}_6\text{H}_5\text{MgI}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, etc...) ont été attribuées par certains auteurs (14,15) à l'existence hypothétique d'un composé MgXH , éminemment instable. Par ailleurs, c'est aussi bien dans CH_3I que dans des iodures d'alcoyles supérieurs que Emschwiler (16) a montré l'existence d'un atome d'hydrogène singulier, solidaire de l'atome d'halogène, qui se manifeste lors de la décomposition photochimique de l'iodure d'alcoyle considéré. D'après les schémas C, C' et D cet atome d'hydrogène singulier, solidaire de l'atome d'halogène, se manifesterait encore lorsque CH_3I est transformé en CH_3MgI .

La question qui se pose est de savoir jusqu'à quel point cette activité particulière de l'iodure de méthylmagnésium est liée à la nature des groupements contenus dans la molécule d'amide antagoniste. Divers travaux relativement récents (17, 18) entrepris dans le but de comparer des amides aliphatiques $\text{R}-\text{CO}-\text{NHR}_1$ et $\text{R}-\text{CO}-\text{N}^-\text{R}_1\text{R}_2$, n'ont abouti qu'à mettre en évidence l'extrême diversité de comportement de ces corps vis-à-vis des dérivés organomagnésiens, suivant la nature des radicaux R_1 et R_2 , et, jusqu'ici, la réaction anormale de CH_3MgI , observée avec les N-dialcoylamides butyriques, n'a pas été retrouvée avec d'autres amides.

- (1) BOUVEAULT, *Bull. Soc. Chim.*, 1904, 31, 1322. — (2) BUSCA, *Ber.*, 1910, 43, 2558. — (3) BIAISE et M. MONTAGNE, *C. R.*, 1925, 180, 1345. — (4) MAXIM, *C. R.*, 1926, 182, 1893. — (5) M. MONTAGNE, *C. R.*, 1926, 183, 217; 1928, 186, 874; 187, 128; 1931, 193, 1111. — (6) M. MONTAGNE, *Annales de chimie*, 1930, 18, 78. — (7) M. MONTAGNE, *Annales de chimie*, 1930, 18, 100. — (8) M. MONTAGNE, *Annales de chimie*, 1930, 18, 82. — (9) M. MONTAGNE, *Annales de chimie*, 1930, 18, 111 et suiv. — (10) M. MONTAGNE, *Annales de chimie*, 1930, 18, 119 et 128. — (11) LEROIDE, *Annales de chimie*, 1921, 18, 875. — (12) M. MONTAGNE et B. CASTÉRAN, *C. R.*, 1930, 191, 139. — (13) HOOGWERF, *Bec. Trav. chim. P. B.*, 1887, 8, 886. — (14) HESS et WINSTROW, *Liebigs Ann.*, 1924, 437, 272. — (15) RHEINOLD et ROLEYF, *Ber.*, 1924, 57, 1921. — (16) EMSCHWILLER, *Annales de chimie*, 1932, 18, 449. — (17) M. MONTAGNE et G. ROUSSEAU, *C. R.*, 1938, 198, 1166; *Bull. Soc. Chim.*, 1935, 3, 173. — (18) M. MONTAGNE et Y. LEAUMEYRT, *C. R.*, 1939, 206, 286.

N° 104. — Note sur les abiétates métalliques, et en particulier sur la cristallisation de l'abiétate de sodium en milieu aqueux; par BERT LOMBARD (3.2.45).

L'acide abiétique ($C_{20}H_{30}O_2$; $[\alpha]_D = -100^\circ$) est le plus important des acides résiniques; l'étude de ses sels, et en particulier de son sel de sodium, revêt un intérêt théorique et pratique considérable. Jusqu'à présent les seuls abiétates de sodium obtenus à l'état cristallisé avaient été préparés dans l'alcool, c'est-à-dire en milieu anhydre. Dans le présent mémoire, l'auteur décrit un abiétate neutre de sodium cristallisé, préparé en milieu aqueux. Ce sel de sodium bien défini pourra servir de modèle pour l'étude des propriétés des savons de résine.

De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de l'acide abiétique; toutefois une partie fort restreinte de ceux-ci se rapporte aux abiétates métalliques, et il est possible de résumer en quelques lignes l'essentiel de cette question.

En 1864, Maly (1) signale un abiétate d'ammonium cristallisé et quelques abiétates de métaux alcalins et de métaux lourds, obtenus sous la forme de poudres amorphes.

Trente ans plus tard, Mach (2) décrit quelques sels cristallisés, obtenus en traitant par les carbonates alcalins une solution alcoolique bouillante d'acide abiétique, notamment :

- a) Un abiétate acide de potassium $C_{20}H_{30}O_2K$, $3C_{20}H_{30}O_2$;
- b) Un abiétate neutre de potassium, cristallisant dans l'alcool, *mais incristallisable dans l'eau*;
- c) Un sel acide d'ammonium $C_{20}H_{30}O_2NH_4$, $C_{20}H_{30}O_2$.

En 1905, Lévy (3) obtient un abiétate neutre de sodium cristallisé en traitant une solution alcoolique d'acide abiétique par la quantité correspondante de sodium; Lévy indique que cet abiétate se décompose sous l'action de l'eau par hydrolyse; il prend même un brevet sur ce produit (4).

En 1914, Ellingson (5) étudie les sels de métaux lourds de l'acide abiétique; il les prépare par double décomposition entre une solution aqueuse d'un abiétate alcalin et un sel du métal choisi; l'abiétate métallique précipité est dissous dans le benzène, filtré pour le séparer de l'hydroxyde métallique qui a pu se former, séparé du solvant par évaporation de ce dernier, et enfin séché; les produits d'Ellingson sont amorphes; leur analyse conduit à des formules qui font parfois intervenir des coefficients extraordinaires tels que $6NiA$, $7AH$ (AH désignant l'acide abiétique); ils sont généralement acides, plus rarement basiques, exceptionnellement neutres; j'ai re-préparé les abiétates d'Ellingson, en opérant en solution alcoolique plutôt qu'en solution aqueuse pour limiter l'hydrolyse; j'ai essayé de faire les diagrammes de poudres de certains d'entre eux, en particulier des abiétates de calcium, nickel, manganèse: ces diagrammes n'indiquent aucune structure cristalline.

A une époque plus récente, Dupont (6) obtient un abiétate acide de sodium $C_{20}H_{30}O_2Na$, $3C_{20}H_{30}O_2$, cristallisé dans l'alcool, un abiétate acide de potassium $C_{20}H_{30}O_2K$, $3C_{20}H_{30}O_2$, cristallisé dans l'alcool, enfin un abiétate neutre d'ammonium, cristallisé également dans l'alcool; il porte d'autre part son attention sur les abiétates des métaux lourds qu'il prépare par double décomposition entre une solution alcoolique d'abiétate acide de potassium, et une solution alcoolique d'un sel convenable du métal choisi; contrairement à ceux d'Ellingson, ses abiétates sont généralement neutres; fait remarquable, son abiétate de plomb est cristallisé. Reprenant l'observation de Lévy, Dupont indique que l'abiétate de sodium ne peut être obtenu cristallisé qu'en milieu parfaitement anhydre.

Tous les auteurs que j'ai cités ont été unanimes à indiquer que l'eau empêche la cristallisation de l'abiétate de sodium, et, qu'en présence d'eau, on ne peut obtenir que des savons de soude gélatineux. Cependant, *contrairement aux indications de la littérature*, en neutralisant une certaine quantité d'acide abiétique par la quantité théorique de soude aqueuse à 3 0/0, à une température de 60° , j'ai constaté qu'après refroidissement à la température ordinaire, l'abiétate de sodium précipite sous la forme d'aiguilles qui tapissent les parois de la capsule dans laquelle la solution a été abandonnée; lorsque la cristallisation est lente, et le milieu dilué, ce qui se produit par exemple lorsque les eaux-mères sont, après essorage à 15° , refroidies au voisinage de 0° , les aiguilles d'abiétate de sodium peuvent atteindre deux millimètres; *la nature cristalline du produit obtenu ne fait donc aucun doute*.

Ce phénomène appelle les remarques suivantes :

1° Lorsque l'abiétate de sodium est préparé sans excès d'alcali, dans une quantité d'eau assez grande (par exemple un litre pour 100 g), le produit cristallise en aiguilles relativement longues qui tapissent les parois du cristallisateur; les eaux-mères surnageantes sont limpides; les cristaux s'essorent facilement en donnant un produit qui paraît sec au toucher;

2° Au contraire, si le produit est préparé en présence d'un léger excès d'alcali (en solution franchement basique à la thymol-phtaléine), les cristaux, au lieu de

apaiser les parois du cristalliseur, envahissent toute la solution : ils ont une grande tendance au gonflement, au point que, si on ajoute au-dessus de la solution déjà prise en masse une nouvelle quantité d'eau, celle-ci est envahie à son tour par les cristaux. La masse cristalline obtenue se laisse essorer, mais donne un produit neutre qui n'est pas sec au toucher; toutefois, il sèche progressivement à l'air; examiné au microscope polarisant, ce dernier paraît formé d'un enchevêtrement d'aiguilles microscopiques. Évidemment, si je n'avais été prévenu de l'aptitude à la cristallisation de l'abiétate de sodium par l'obtention de longues aiguilles en milieu neutre, j'aurais pu croire que le produit obtenu en milieu basique est gélatineux, et c'est sans doute ce qui est arrivé aux auteurs précédemment cités.

3° Il importe d'opérer nettement au-dessous de 20° : la température optimale, pour obtenir un bon rendement en abiétate de sodium cristallisé est de + 5°.

Étude de l'abiétate de sodium.

Les propriétés du produit sont pratiquement les mêmes, qu'il s'agisse d'un échantillon préparé en milieu neutre ou alcalin; l'abiétate de sodium mis en solution dans l'alcool est toujours légèrement acide à la phénol-phtaléine; le dosage, en présence de cet indicateur, en milieu alcoolique, de son acidité libre, montre que l'abiétate de sodium contient environ 1 0/0 de son acide abiétique à l'état libre; cette teneur en acide libre peut s'élever à 2 0/0, exceptionnellement à 4 ou 5 0/0; elle s'explique par l'hydrolyse de la solution au sein de laquelle les cristaux ont pris naissance; malgré cette très légère acidité, l'abiétate de sodium obtenu doit être considéré comme un sel neutre.

La teneur en sodium du produit peut être déterminée par dosage de l'alcali à l'aide de l'acide sulfurique, en solution aqueuse étendue, en présence de bleu de bromophénol; j'ai vérifié, par ailleurs, le bien-fondé de cette méthode de dosage en l'appliquant à des solutions contenant une quantité connue de soude. Dans ces conditions, il est possible de déterminer la masse moléculaire de l'abiétate de sodium, et la différence entre le nombre trouvé et le résultat théorique, 324, représente sa teneur en eau: l'abiétate de sodium, même s'il paraît sec au toucher, peut retenir une grande quantité d'eau, allant jusqu'à 10 molécules par molécule de produit; exposé à l'air, ou maintenu dans le vide sec, il perd lentement, son eau; laissé dans un dessiccateur garni d'acide sulfurique, il se transforme en quelques semaines en sel anhydre $C_{15}H_{10}O_2Na$.

Le pouvoir rotatoire dépend de la teneur en eau; rapporté au produit sec, le pouvoir rotatoire est $[\alpha]_D = -84^\circ$, pour une solution alcoolique à 4 0/0.

Le corps se décompose sans fondre vers 300°.

Sa solubilité, exprimée en sel anhydre, est de 32 g par litre à 7°.

Fraîchement préparé, il est parfaitement blanc, mais il jaunit lentement à l'air par suite d'un phénomène d'oxydation.

Traité par l'acide acétique en solution alcoolique, il redonne l'acide abiétique, avec les constantes suivantes :

$$\begin{aligned} [\alpha]_D &= -100^\circ & F &= 165^\circ \\ [\alpha]_D &= -114^\circ \\ [\alpha]_D &= -219^\circ \end{aligned}$$

Applications de l'abiétate de sodium.

L'abiétate de sodium cristallisé est appelé à rendre de grands services dans les laboratoires spécialisés pour la préparation de l'acide abiétique pur et pour l'étude physique et chimique des savons de résine.

1° *Préparation de l'acide abiétique.* — L'acide abiétique fraîchement régénéré de l'abiétate de sodium est parfaitement blanc et se trouve être rigoureusement exempt de produits d'oxydation car ces derniers donnent des sels de sodium très solubles qui restent dans les eaux-mères lors de la préparation de l'abiétate; cet acide abiétique ne s'oxyde que très lentement à l'air; on sait d'ailleurs que cette réaction d'oxydation est autocatalytique et il est tout à fait normal qu'un produit exempt d'impuretés ne s'oxyde pas. D'autre part, en passant par l'intermédiaire de l'abiétate de sodium, il est possible d'accéder en très peu d'opérations à l'acide abiétique pur de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -100^\circ$; c'est ainsi qu'un acide abiétique brut, obtenu par cristallisation d'une colophane dans l'alcool acidulé par l'acide chlorhydrique, suivant la méthode aujourd'hui classique, pourra être purifié rigoureusement par deux cristallisations dans l'eau de son sel de sodium, et traitement de ce dernier par une solution alcoolique d'acide acétique; le rendement est excellent et la pureté de l'acide abiétique obtenu est supérieure à celle que l'on observe après six cristallisations du produit brut dans l'alcool. Il est à remarquer

qu'un acide abiétique très impur, tel que celui que l'on peut obtenir par passage d'un courant d'acide chlorhydrique gazeux dans la colophane, ne donne pas le sel de sodium cristallisé; il faut s'adresser, à cet effet, à un acide abiétique cristallisé au moins une fois.

La purification de l'acide abiétique par cristallisation étant une opération fastidieuse, de nombreux et excellents auteurs travaillent couramment sur des échantillons d'acide abiétique mal définis, de pouvoir rotatoire voisin de -60° ; de ce fait, leurs conclusions ne sont pas toujours exactes, et ce fait est évidemment regrettable; grâce à l'emploi d'une matière première bien définie, l'efficacité de leurs efforts sera certainement accrue;

2° *Étude physique et chimique des savons de résine.* — L'abiétate de sodium cristallisé est tout désigné pour jouer le rôle d'un corps de référence bien défini, qui pourra servir de modèle pour l'étude des applications des savons de résine dans le collage du papier, la savonnerie, etc...

Conclusion. — Contrairement à ce qu'on avait cru pendant longtemps, l'abiétate de sodium cristallise parfaitement dans l'eau. Le sel neutre obtenu est un intermédiaire intéressant pour accéder à l'acide abiétique pur; il constitue un corps bien défini susceptible de servir de modèle pour l'étude des savons de résine; il conviendra évidemment dans toutes ses applications, de tenir compte de sa teneur en eau, qui peut être variable suivant les conditions dans lesquelles le produit a été obtenu.

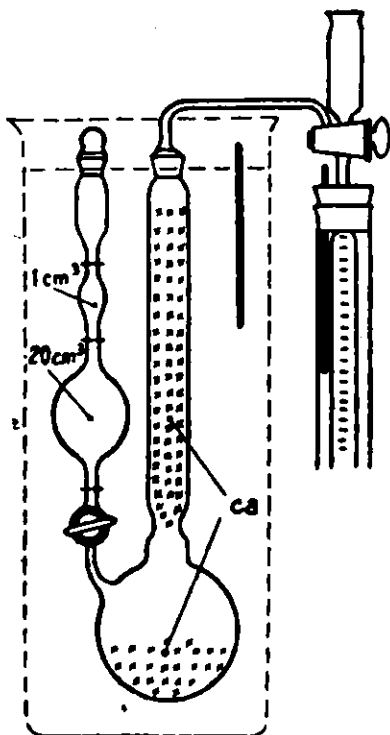
(1) MALY, *Ann.*, 1864, 189, 97. — (2) MACH, *Monatsh.*, 1894, 15, 633. — (3) LÉVY, *Zeits. für ang. Chem.*, 1905, 18, 1739. — (4) LÉVY, Br. allemand n° 221.889, *Centralblat.*, 1910, 1, 1906. — (5) ELLINGSON, *Am. Chem. Soc.*, 1914, 36, 325; *Mon. Scient.*, 1918, 3, 207 et 1919, 3, 637. — (6) DUPONT, DESALÈRES et BERNETTE, *Bul.*, [4], 1926, 39, 488; DUPONT et DESALÈRES, *Bul.*, [4], 1926, 39, 492.

N° 105. — Méthode de dosage de l'humidité contenue dans les liquides organiques; par E. GAND (5.2.45).

La méthode consiste à traiter un échantillon du liquide humide par le calcium métallique et à mesurer le volume d'hydrogène dégagé. On calcule la quantité d'eau correspondante.

I. — Il peut être utile de connaître la concentration de l'eau contenue dans certains liquides organiques où elle est très peu soluble, mais où sa présence n'est cependant pas négligeable en raison des réactions qu'elle peut provoquer. Il en est ainsi dans les esters. Ayant besoin de connaître l'humidité que peuvent contenir le bromure et l'iodure d'éthyle, j'ai recherché une méthode permettant d'obtenir, avec une précision convenable, une grande sensibilité, même en opérant sur de petites quantités d'ester.

II. — J'utilise le calcium qui, au contact de l'eau contenue dans l'ester, donne de l'hydrogène dont on mesure le volume. Pour que les dosages soient bons, trois



conditions sont nécessaires : soustraire l'ester à tout contact atmosphérique; faire agir le Ca à la fois sur le liquide et sur la vapeur; saturer au préalable l'appareil de la vapeur d'ester. Il faut évidemment s'assurer au préalable que le liquide organique n'est pas attaqué par le calcium et que l'hydrogène y est pratiquement insoluble.

L'appareil comprend un petit ballon dont le col, allongé et étranglé vers la base, peut être ajusté à une burette de Bunte graduée en 1/10 et contenant du mercure. Un tube latéral muni d'un robinet fait communiquer le ballon avec une ampoule, bouchée à l'émeri, qui porte sur trois parties rétrécies trois traits de jauge limitant deux volumes de 20 et 1 cm³. On détermine le volume du ballon et de l'ajutage jusqu'au robinet de la burette.

III. — On introduit, partie dans le ballon, partie dans le col, un volume connu de calcium en morceaux de 3 à 5 mm. On introduit l'ester humide dans l'ampoule, parfaitement sèche, jusqu'au trait de jauge supérieur et on bouche aussitôt. On fait passer dans le ballon 1 cm³ d'ester et on attend que le volume gazeux devienne fixe, ce qui demande quelques heures. Au bout de ce temps on a un appareil sec et saturé des vapeurs d'ester. On mesure volume, température et pression. Connaissant la tension de vapeur de l'ester, on calcule la pression de l'hydrogène dans le volume final, de laquelle on déduit le poids d'eau selon l'équation :



IV. — La méthode est très sensible. Quoique la pression de l'hydrogène soit obtenue par différence, la précision est bonne — eu égard aux quantités d'eau à mesurer — à condition que la tension de la vapeur de l'ester soit exactement connue.

Les dosages ci-dessous, effectués sur des quantités connues d'eau dissoute dans C₂H₅I et C₂H₅Br secs, donnent une idée de la sensibilité et de la précision obtenues.

	Poids d'eau (en g.) dissoute dans 20 cm ³ d'ester	Trouvé
1° (C ₂ H ₅ I)	0,0000	0,0000
	0,0016	0,0015
	0,0022	0,0024
	0,0028	0,0029
	0,0028	0,0036
	0,0090	0,010
	0,0000	0,0000
2° (C ₂ H ₅ Br)	0,0075	0,0074
	0,009	0,010
	0,011	0,010
	0,014	0,012

V. — J'ai essayé le sodium à la place de calcium. Pour l'iodure d'éthyle humide les résultats sont mauvais. Cela tient à diverses causes dont la principale est l'attaque lente de l'ester par le métal, révélée par la formation d'iodure de sodium.

J'ai aussi essayé de doser l'humidité dans C₂H₅I et C₂H₅Br par mesure du volume d'acétylène dégagé par l'action du carbure de calcium pulvérisé. La manipulation est facile et beaucoup plus rapide qu'avec le calcium, mais :

1° Il est difficile de se procurer du carbure assez pur pour qu'on puisse négliger les impuretés de l'acétylène dégagé;

2° L'acétylène est assez soluble dans ces esters. Il faut donc déterminer au préalable cette solubilité de façon très précise; les corrections compliquent les mesures qui restent douteuses.

C'est pourquoi je m'en tiens à l'emploi du calcium.

(Laboratoire de Chimie générale
de la Faculté des Sciences de Marseille.)

N° 106. — Vitesse de formation du chlorure d'allyle à partir d'alcool allylique et de solution commerciale d'acide chlorhydrique en présence de chlorure cuivreux; par Jean JACQUES (15.2.45).

Il existe plusieurs méthodes de préparation de chlorure d'allyle à partir de l'alcool allylique (1 à 6), mais c'est surtout depuis que Dewaël (7) a découvert l'action catalytique de ClCu sur l'estérification de cet alcool par ClH gazeux que la préparation en a été rendue vraiment commode. Breckpot (8) a montré par la suite que l'acide chlorhydrique gazeux n'était pas nécessaire et que la solution commerciale pouvait jouer le même rôle. Il montra en outre que la réaction est très rapide en présence de SO₂H₂, mais comme on a antérieurement signalé (5) l'action néfaste de cet acide sur la bonne conservation du chlorure d'allyle préparé

dans des conditions voisines, il est certainement plus prudent de revenir à une préparation par l'acide chlorhydrique commercial seul.

J'ai en effet observé que, dans ces conditions, la rapidité de formation de chlorure d'allyle varie considérablement en fonction de la quantité de chlorure cuivreux présent. Cette brève étude de cinétique, particulièrement facile et qui n'a d'autre prétention que de déterminer les quantités de catalyseur les plus avantageuses pour la préparation envisagée, m'a fourni des résultats si nets que je ne crois pas inutile de les publier.

Technique des mesures.

Le mélange alcool allylique, acide chlorhydrique concentré est homogène. Au contraire le chlorure d'allyle formé est insoluble dans ce milieu et surnage quantitativement.

Toutes les mesures ont été faites de la façon suivante :

Dans plusieurs tubes gradués (éprouvettes à gaz, par exemple) on mélange 2 cm³ d'alcool allylique pur commercial ($d_{15} = 0,8695$, soit à environ 5 0/0 d'eau) (9) et 6 cm³ d'acide chlorhydrique ($d = 1,19$) contenant en solution des quantités croissantes de ClCu .

A cet effet, on pèse exactement 0,250 g, par exemple, de ClCu (Poulenc pour analyse) qu'on dissout dans 25 cm³ d'acide chlorhydrique. On prélève 5 cm³, 3,75 cm³, 2,5 cm³, 1,5 cm³, 1 cm³, 0,5 cm³ de cette solution et complète à 6 cm³ par le même acide chlorhydrique. Toutes les expériences ont lieu à 18°.

Alors qu'en l'absence de sel cuivreux, il ne s'est encore rien séparé après 48 heures, en présence de ce catalyseur, la solution se trouble bientôt et la couche de chlorure d'allyle se décante peu à peu. (Théorie 2,3 cm³; densité du chlorure d'allyle : $d_4^{20} = 0,938$.) On lit la hauteur de cette couche en fonction du temps, après avoir, pour faciliter le rassemblement du liquide, fait rouler quelques instants le tube entre les paumes de la main.

Les résultats des deux séries identiques de mesures concordent aux erreurs d'expérience près. Les volumes de chlorure d'allyle lus ne sont en effet exacts qu'aux erreurs de lecture près (erreur sur le ménisque inférieur + erreur sur le ménisque supérieur), ce qui n'est pas négligeable pour des petits volumes.

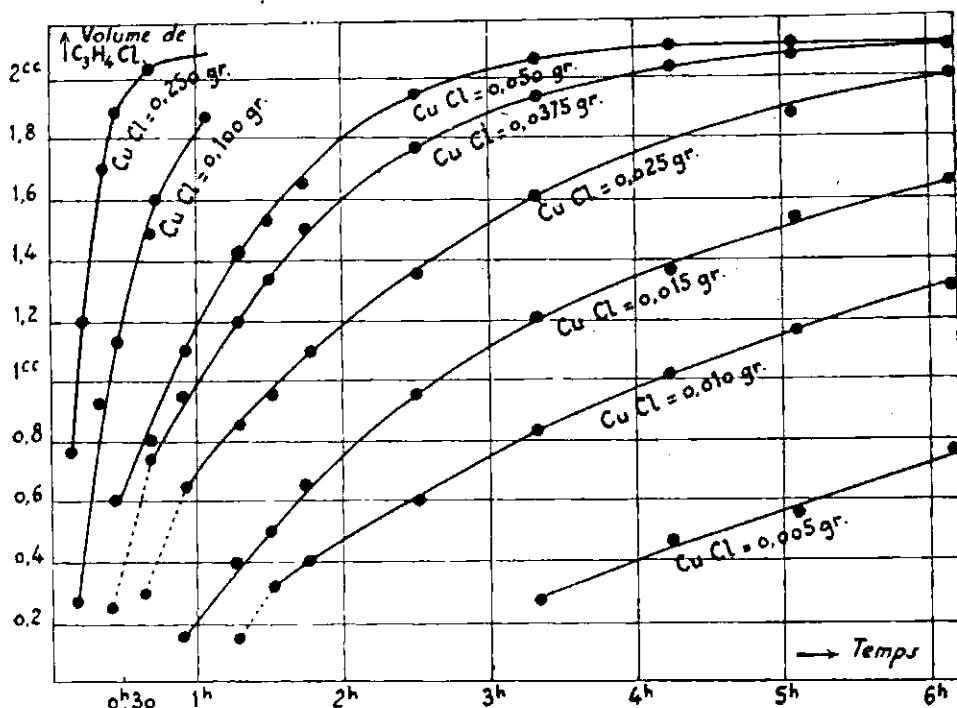
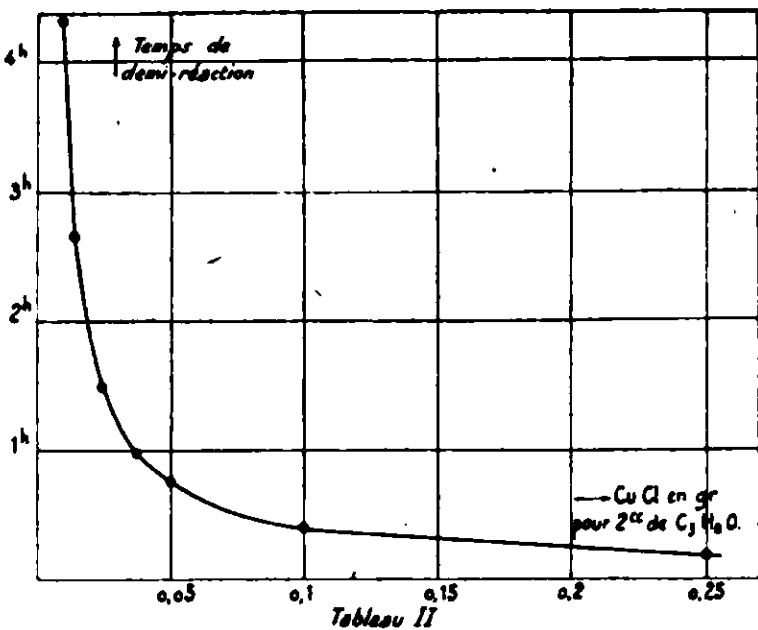


Tableau I

Le tableau I donne les diverses courbes obtenues : volume du chlorure d'allyle formé en fonction du temps pour des quantités de catalyseur variables. Les différences de vitesse de réaction sont considérables. Elles apparaissent encore mieux dans le tableau II où sont portés les temps nécessaires à l'obtention de la moitié de la quantité théorique de chlorure d'allyle en fonction de la quantité de catalyseur. On voit que pour des quantités très faibles de catalyseur (10 mg, 15 mg) la vitesse est faible mais croît rapidement pour de faibles différences de ClCu .

partir de 37,5 mg jusqu'à 70 mg environ l'augmentation de la quantité de catalyseur exerce encore une influence nette, mais à partir de 0,1 g et au-dessus elle joue plus que faiblement sur la vitesse de la réaction.



Il ressort de ces expériences que pour préparer d'une façon commode le chlorure d'allyle il faut pour 1 volume d'alcool allylique (*) et 3 volumes de ClH concentré, environ 2 à 3 0/0 en poids de chlorure cuivreux par rapport au poids d'alcool, utilisé, la réaction est alors totale en moins de 6 heures.

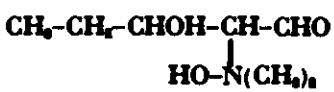
(1) TOLLENS, *Ann.*, 1870, 156, 154. — (2) BRUYLANTS, *Bec. Trav. Chim. P. B.*, 1909, 22, 247. — (3) COPPEY et WARD, *Soc.*, 1921, 119, 1302-1305. — (4) NORRIS, WATT, THOMAS J., *Ann. Chem. Soc.*, 1916, 38, 1075. — (5) Mc CULLOUGH et J. CORTESSE, *Am. Chem. Soc.*, 1929, 51, 225. — (6) STRUKOW, *Ch. Z.*, 1933, 11, 3675. — (7) DEWAELE, *Bull. Soc. Chim. Belge*, 1930, 39, 40. — (8) BRECKPOT, *Bull. Soc. Chim. Belge*, 1930, 39, 462. — (9) *Synthèses organiques*. Trad. française, p. 107.

(*) J'ai vérifié qu'on peut sans inconvénient utiliser l'azéotrope contenant environ 80 0/0 d'eau.
Collège de France. Laboratoire d'endocrinologie.

N° 107. — Recherches sur les aminoacétals;
par J. P. FOURNEAU et S. CHANTALOU (20.2.45).

De nombreux sels d'ammonium quaternaires à fonction cycloacétal, ainsi que quelques aminoacétals ouverts, ont été préparés. Les premiers termes se rapprochent de la muscarine naturelle et de l'acétylcholine, aussi bien au point de vue chimique qu'en ce qui concerne leur activité physiologique qui est très intense. Sont décrites au passage un certain nombre de matières premières intéressantes encore inconnues, telles que la γ -phényl-épichlorhydrine $C_6H_5-CH-CH_2Cl$, la stycérol- α -monochlorhydrine $C_6H_5-CHCl-CHOH-CH_2OH$, l'acétal du phényl-3 chloro-3 propanal $C_6H_5-CHCl-CH_2-CH(OC_2H_5)_2$, etc.

D'après les travaux de Kögl et de ses collaborateurs (1) sur la muscarine naturelle cette base aurait pour formule :

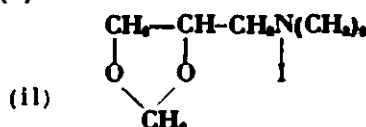
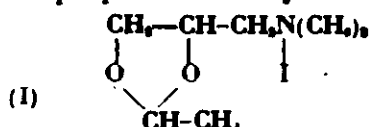


Cependant la substance synthétique préparée par Kögl et Veldstra et possédant la structure ci-dessus est physiologiquement environ 50.000 fois moins efficace que l'alcaloïde extrait de l'*Amanita muscaria* : c'est dire qu'elle est pratiquement inactive. Pour expliquer ce fait, ces auteurs rappellent l'existence de six isomères optiques répondant à cette formule (deux diastéréoisomères racémiques et deux paires d'énantiomorphes) : la muscarine naturelle (dextrogyre) et le produit synthétique (inactif sur la lumière polarisée) étant deux isomères différents peuvent ne pas manifester les mêmes propriétés pharmacodynamiques. Mais il faut remarquer

que le cas serait exceptionnel d'une telle disparité entre deux stéréoisomères: l'adrénaline droite, pour prendre un exemple typique, n'est que de 12 à 15 fois moins active que son isomère gauche.

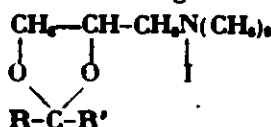
Il existe encore une autre différence essentielle entre l'alcaloïde naturel et l'amine synthétique qui autorise à soupçonner une différence de structure: le premier recolore intensément la fuschine bisulfitee, alors que la seconde ne la recolore pratiquement pas.

Quoi qu'il en soit, la muscarine renfermerait dans sa molécule à la fois une fonction ammonium quaternaire, un groupe aldéhydique et un hydroxyle alcoolique. Or, E. Fourneau, D. Bovet, F. Bovet et G. Montézin (2) ont communiqué à la Société de Chimie biologique le 18 avril 1944 les premiers résultats d'une étude pharmacologique sur certains aminoacétals, montrant que l'un d'entre eux, en particulier, se distingue par une activité muscarinique remarquable qui ne doit pas être très inférieure à celle du produit naturel. Ce corps est isomère avec celui de Kögl et comme lui un ammonium quaternaire, mais ici la fonction aldéhyde est liée à deux hydroxyles alcooliques, formant un acétal cyclique: c'est l'iodométhylate du diméthylaminométhyl-4 méthyl-2 dioxolanne-1.3 ou iodure d'éthylidène-dioxy-2.3-propane-triméthylammonium-1 (I):



Son homologue inférieur (II) est également un parasympathomimétique très actif; c'est un isomère de l'acétylcholine, avec laquelle ces aminoacétals, comme la muscarine, ne sont d'ailleurs pas sans présenter une grande parenté chimique qui répond à la similitude des effets sur l'organisme.

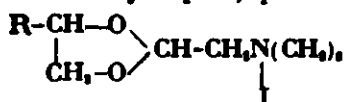
Nous avons préparé toute une série de dérivés analogues, pouvant être représentés par la formule générale:



(Aminoalcoyl-4 dioxolannes-1-3
ou
Alcoylidènedioxyalcoylamines)

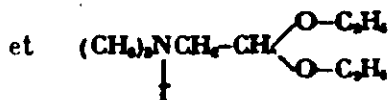
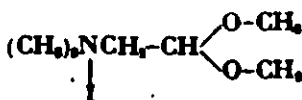
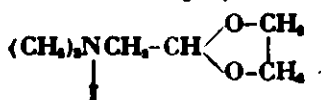
Leur description formera la première partie de cette étude.

Il était intéressant d'examiner si l'action sur le vague se retrouvait lorsque la fonction ammonium quaternaire était portée par la chaîne aldéydique au lieu de se situer sur le radical glycolique. Nous avons donc étudié un second groupe d' aminoacétals cycliques, possédant la formule générale suivante:



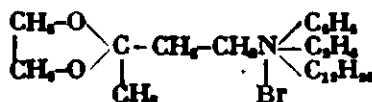
(Aminoalcoyl-2 dioxolannes-1-3
ou
Aminoalcoylidènepolyols)

Enfin nous avons été amenés à préparer quelques aminoacétals ouverts pour déterminer si la présence du cycle était bien nécessaire à l'action physiologique. C'est ainsi que, des trois dérivés très voisins:

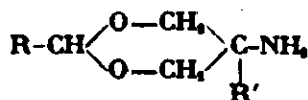


c'est effectivement le premier qui est de beaucoup le plus actif (39).

Bien que de nombreux aminoacétals aient été décrits, on connaît très peu de cycloacétals aminés. Cependant Kühn (3), dans le but d'obtenir des catalyseurs de polymérisation à propriétés émulsionnantes, a préparé des cétals cycliques de diverses aminoétones et des sels d'ammonium quaternaires tels que celui-ci:



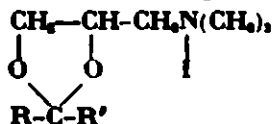
qui sont assez voisins de notre deuxième groupe d' aminoacétals. D'autre part Senkus (4), par réduction d'acétals de nitrodiols, aboutit à des substances possédant la constitution suivante:



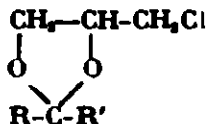
qui rappelle celle de nos dérivés du premier groupe.

I. — *Aminoalcoyl-4 dioxolannes-1.3* (Alcoylidènedioxyalcoylamines).

Ce premier groupe comprend donc des corps de formule générale :

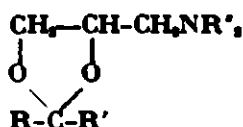


Les dérivés halogénés correspondants :



par l'intermédiaire desquels on les obtient, ont été pour la plupart déjà décrits par divers auteurs. Nous avons employé, en général, pour leur synthèse la méthode de Bersin et Willfang (5), qui consiste à condenser les aldéhydes avec l'épichlorhydrine en présence de tétrachlorure d'étain, avec le tétrachlorure de carbone comme solvant, et qui donne de bons rendements. Elle n'est cependant pas applicable au terme le plus simple, c'est-à-dire au dérivé du formaldéhyde, que nous avons préparé par simple chauffage de la monochlorhydrine α de la glycérine avec la solution aqueuse de formol en tube scellé. D'autre part le procédé de Willfang ne nous a pas donné de bons résultats dans le cas du crotonal ni dans celui du furfural. Nous nous sommes alors inspirés de la méthode très pratique indiquée par Salmi (6) et, plus récemment, par Kühn (3) et par A. Dupire (7), qui consiste à entraîner l'eau, formée au cours de la réaction entre le glycol et l'aldéhyde, par distillation azéotrope en présence de benzène ou de toluène. Nous avons utilisé un appareil semblable à celui décrit par Salmi et comme catalyseur une trace d'acide chlorhydrique.

On passe des dérivés chlorés aux amines tertiaires :

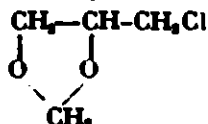


par chauffage avec une amine secondaire (diméthylamine, diéthylamine, pipéridine). Il faut tenir compte au cours de l'isolement de ces bases de ce que les aminoacétals, tout en étant stables en milieu alcalin, se caractérisent généralement par une extrême facilité d'hydrolyse en milieu acide minéral même dilué. Aussi est-il nécessaire d'employer pour cet isolement l'acide acétique dilué, qui est pratiquement sans action, et non l'acide chlorhydrique. — Ce sont des bases fortes, distillant sans décomposition.

L'action de l'iodure de méthyle en solution alcoolique fournit les iodométhylates bien cristallisés.

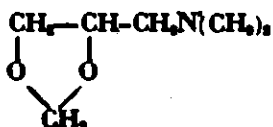
Description des produits :

Chlorométhyl-4 dioxolanne (méthylènedioxy-2.3 chloro-1 propane) :



Nous avons préparé ce corps en chauffant en tube scellé à 115° pendant 48 heures 110 g de glycérol- α -monochlorhydrine avec 100 cm³ de solution aqueuse de formaldéhyde à 40 0/0. L'addition d'acide phosphorique préconisée par A. Verley (8), qui a décrit le premier cette substance, nous semble inutile. On distille à la pression atmosphérique. La méthylène-monochlorhydrine est entraînée avec l'eau; on la décante et on la sèche sur SO₂Na₂. On obtient ainsi 60 g de produit distillant à 54° sous 20 mm.

Diméthylaminométhyl-4 dioxolanne
(méthylènedioxy-2.3 propane-diméthylamine-1) :



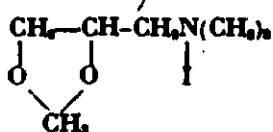
On chauffe en tube scellé à 160°, pendant 15 heures, 30 g de l'huile précédente avec 110 cm³ de solution benzénique de diméthylamine à 31 0/0. Après avoir

filtré le chlorhydrate de diméthylamine et distillé dans le vide la majeure partie du benzène et de la diméthylamine en excès (*), on acidifie légèrement par l'acide acétique dilué, on lave avec un peu d'éther, puis on alcalinise par la soude et on extrait à l'éther. Après avoir séché sur CO_2K_2 et évaporé le solvant, on obtient 20 g de base distillant à 68° sous 21 mm.

Toutes les autres amines tertiaires décrites dans ce travail ont été préparées de la même manière.

Titration. — Subst. 0,1912 g ClH N tr. 1,44 cm^3 ; calc. 1,46 cm^3 pour $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$.

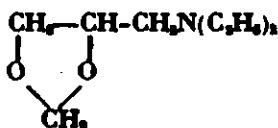
Iodométhylate (iodure de méthylènedioxy-2.3 propane-triméthylammonium-1) :



On transforme la base précédente en iodométhylate en la traitant à froid en solution alcoolique par un excès d'iodure de méthyle. Le mélange s'échauffe, puis il se dépose par refroidissement des cristaux que l'on recueille et que l'on recristallise dans l'alcool absolu. F. 160° (paillettes).

Ces iodométhylates sont souvent assez solubles dans l'alcool : on les recristallise alors dans un mélange d'alcool absolu et de méthyléthylecétone ou d'éther absolu.

Diéthylaminométhyl-4 dioxolanne :



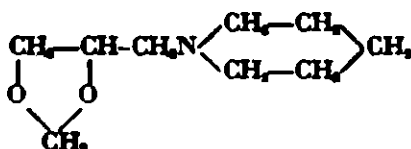
(*) Une certaine proportion de la base est souvent entraînée avec le solvant; on peut la récupérer sous forme d'iodométhylate en traitant le distillat par l'iodure de méthyle.

La diméthylamine est remplacée par la diéthylamine dans la préparation précédente et on opère de même. Eb : 106° sous 60 mm.

Titration. — Subst. 0,1931 g ClH N tr. 1,1 cm^3 ; calc. 1,21 cm^3 pour $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$.

Iodoéthylate F. 145° .

Pipéridinométhyl-4 dioxolanne :

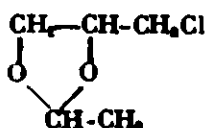


On chauffe au bain d'huile à reflux 1 mol de dérivé chloré avec 2,5 mol de pipéridine pendant quelques heures, puis on isole la base comme précédemment. Eb : 152° sous 88 mm.

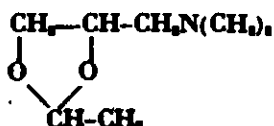
Titration. — Subst. 0,2515 g ClH N tr. 1,43 cm^3 ; calc. 1,47 cm^3 pour $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$.

Iodométhylate F. 125° .

Chlorométhyl-4 méthyl-2 dioxolanne (éthylidènedioxy-2.3 chloro-1 propane):



Cet acétal cyclique a été décrit par Nieuwland, Vogt et Foohey (9) et par Willfang (5) et le dérivé bromé correspondant par Hibbert et Hill (10). Nous avons employé la méthode de Willfang qui nous a servi également pour les autres cycloacétals chlorés de cette série. Nous renvoyons au mémoire de cet auteur pour les détails de la technique utilisée. Ce produit distille à 56° sous 16 mm.

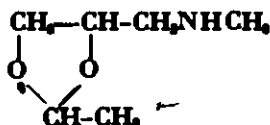
Diméthylaminométhyl-4 méthyl-2 dioxolanne :

L'action de la diméthylamine sur le dérivé chloré précédent dans les conditions déjà décrites fournit, avec un rendement de 47 0/0, la base tertiaire. Eb : 65° sous 17 mm.

Titrage. — Subst. 0,2815 g ClH N tr. 1,5 cm³; calc. 1,59 cm³ pour C₇H₁₁O₂N.

Iodométhylate F. 141°. *Chlorométhylate* (par action de ClAg sur l'iodométhylate) F. 183°.

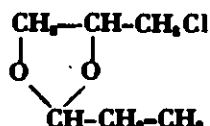
Nous avons préparé également le *monométhylaminométhyl-4 méthyl-2 dioxolanne* :



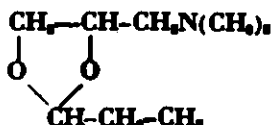
en remplaçant la diméthylamine par la monométhylamine dans la préparation précédente. Cette base distille à 72° sous 23 mm.

Son dérivé benzoylé n'a pu être obtenu cristallisé.

Titrage de la base. — Subst. 0,2184 g ClH N tr. 1,6; cm³ calc. 1,63 cm³ pour C₆H₁₀O₂N.

Chlorométhyl-4 éthyl-2 dioxolanne (propyldénedioxy-2.3 chloro-1 propane) :

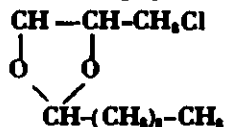
Ce corps a été décrit par Willfang (5). Eb : 69° sous 18 mm.

Diméthylaminométhyl-4 éthyl-2 dioxolanne :

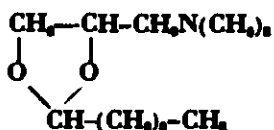
Eb : 87° sous 25 mm.

Titrage. — Subst. 0,1843 g ClH N tr. 1,16 cm³; calc. 1,16 cm³ pour C₈H₁₃O₂N.

Iodométhylate F. 128°.

Chlorométhyl-4 hexyl-2 dioxolanne (heptyldénedioxy-2.3 chloro-1 propane) :

Ce produit a été également décrit par Willfang (5). Il distille à 123° sous 14 mm.

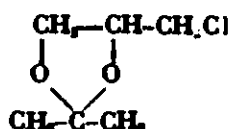
Diméthylaminométhyl-4 hexyl-2 dioxolanne :

Eb : 145° sous 40 mm.

Titrage. — Subst. 0,2331 g ClH N tr. 1,05 cm³; calc. 1,08 cm³ pour C₁₆H₂₉O₂N.

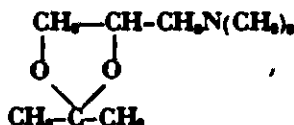
Iodométhylate F. 120°.

Le *chlorométhyl-4 diméthyl-2.2 dioxolanne* (isopropylidènedioxy-2.3 chloro-1 propane) ;



a été préparé par différentes méthodes par E. Fischer et Pfähler (11), par Smith et Lindberg (12) et par Petrow (13), mais le procédé de Willfang (qui a d'ailleurs décrit le cyclocétal correspondant de la diéthylcétone) lui est également applicable dans les mêmes conditions que pour les dérivés aldéhydiques. Nous l'avons obtenu ainsi avec un rendement de 65 0/0. Il distille à 64° sous 25 mm.

Diméthylaminométhyl-4 diméthyl-2.2 dioxolanne :



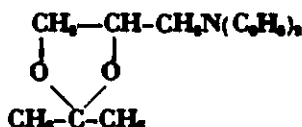
Cette base a été déjà décrite par Freudenberg et Hess (14). Elle bout à 69° sous 17 mm.

Titrage. — Subst. 0,1231 g ClH N tr. 0,7 cm³; calc. 0,77 cm³ pour C₆H₁₁O₂N.

Iodométhylate P. 208°.

Dosage d'halogène. — Subst. 0,1017 g NO₃Ag N/10 tr. 3,3 cm³; calc. 3,38 cm³ pour C₆H₁₁O₂NI.

Diéthylaminométhyl-4 diméthyl-2.2 dioxolanne :

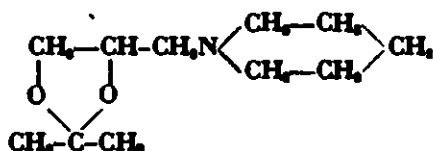


Eb : 106° sous 60 mm.

Titrage. — Subst. 0,2172 g ClH N tr. 1,1 cm³; calc. 1,16 cm³ pour C₁₀H₁₉O₂N.

Iodoéthylate F. 143°.

Pipéridinométhyl-4 diméthyl-2.2 dioxolanne :

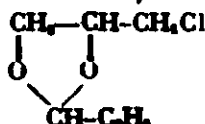


Eb : 145° sous 55 mm.

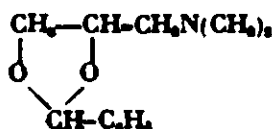
Titrage. — Subst. 0,1698 g ClH N tr. 0,85 cm³; calc. 0,85 cm³ pour C₁₁H₂₁O₂N.

Iodométhylate F. 178°.

Chlorométhyl-4 phényl-2 dioxolanne (benzylidènedioxy-2.3 chloro-1 propane) :



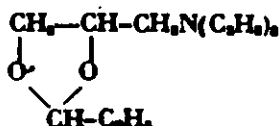
Cette substance a été déjà décrite dans un brevet allemand (15). Elle s'obtient avec un rendement de 62 0/0 par condensation de 95 g d'épichlorhydrine avec 120 g d'aldéhyde benzolique en présence de 12 g de chlorure stannique, suivant la technique de Willfang. Elle distille à 164° sous 30 mm.

Diméthylaminométhyl-4 phényl-2 dioxolanne :

Eb : 147° sous 13 mm.

Titration. — Subst. 0,2048 g ClH N tr. 1,1 cm³; calc. 0,99 cm³ pour C₁₁H₁₇O₂N.

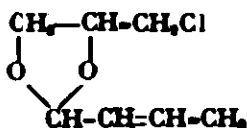
Iodométhylate F. 155°.

Diéthylaminométhyl-4 phényl-2 dioxolanne :

Eb : 165° sous 20 mm.

Titration. — Subst. 0,6769 g ClH N tr. 2,8 cm³; calc. 2,88 cm³ pour C₁₄H₂₁O₂N.

L'iodométhylate n'a pu être obtenu cristallisé.

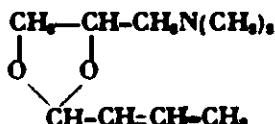
Chlorométhyl-4 propényl-2 dioxolanne (crotonylldènedioxy-2.3 chloro-1 propane) :

Ce corps a été décrit par Willfang (5). Nous l'avons préparé ainsi : on fait bouillir dans l'appareil à distillation azéotropique (voir plus haut) le mélange suivant :

Crotonaldéhyde.....	28 g
Glycérol- α -monochlorhydrine.....	45 g
Acide chlorhydrique concentré.....	V gouttes.
Benzène.....	150 cm ³ .

jusqu'à ce que le volume d'eau entraîné n'augmente plus. Après 6 heures d'ébullition on recueille ainsi 6,4 cm³ d'eau (théorie 7,2 cm³); on neutralise par du carbonate de calcium, on filtre et on lave plusieurs fois la solution benzénique avec de l'eau pour éliminer l'excès de monochlorhydrine. On sèche sur CO₂K₂, on chasse le benzène et on distille.

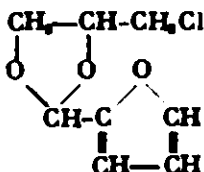
Eb : 90° sous 19 mm. (Rt 70 0/0).

Diméthylaminométhyl-4 propényl-2 dioxolanne :

Liquide incolore assez soluble dans l'eau. Eb : 102° sous 18 mm. (Rt 65 0/0).

Titration. — Subst. 0,4065 g CH₃-COOH N tr. 2,9 cm³; calc. 2,90 cm³ pour C₉H₁₇O₂N.

L'iodométhylate fond à 135°.

Chlorométhyl-4- α -furyl-2 dioxolanne (furfurylidènedioxy-2.3 chloro-1 propane) :

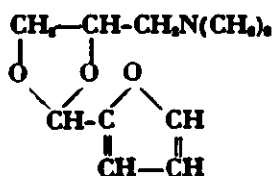
On opère comme pour le dérivé du crotonal avec le mélange suivant :

Furfural.....	19 g
Glycérol- α -monochlorhydrine.....	22 g
Acide chlorhydrique concentré.....	V gouttes.
Benzène.....	150 cm ³ .

On recueille 2,8 cm³ d'eau (au lieu de 3,6 cm³).

Le produit pur distille incolore à 128°-130° sous 18 mm. (Rt 23 g = 61 0/0).

Diméthylaminométhyl-2 α -furyl-2 dioxolanne :



Il se fait une certaine quantité de résines au cours de la préparation de cette base; il est nécessaire de filtrer avant de chasser le benzène et la diméthylamine, de reprendre ensuite par l'éther et de filtrer à nouveau. On passe alors en milieu acétique comme d'habitude.

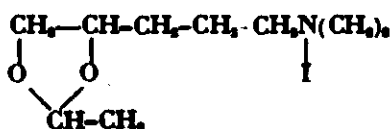
Eb : 132° sous 18 mm (Rt 51 0/0).

Titrage. — Subst. 0,5054 g CH₂-COOH N tr. 2,6 cm³; calc. 2,56 cm³ pour C₁₀H₁₁O₂N

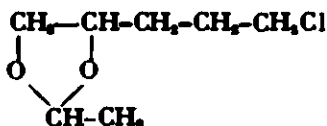
L'*iodométhylate* est très soluble dans l'alcool absolu à la température ordinaire, mais la solution obtenue se sépare en deux couches à la glacière. Après un long séjour vers — 5°, il se dépose de beaux cristaux qui sont cependant souillés d'huile. Après deux ou trois recristallisations dans l'alcool et essorage sur terre poreuse, on obtient de gros prismes incolores fondant à 108°.

A ce groupe d'aminoacétals dans lesquels la fonction amine se trouve sur la même chaîne que les deux fonctions alcooliques se rattachent deux substances préparées par nous, où cette chaîne n'est plus simplement constituée par le propanediol. La première dérive de l'amino-1 pentanediol-4.5, la seconde appartient à la série aromatique.

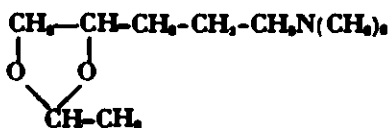
1° *Iodométhylate du (diméthylamino-3' propyl)-4 méthyl-2 dioxolanne* (iodure d'éthylidenedioxy-4.5 pentane-triméthylammonium-1) :



Ce corps s'obtient de la même façon que le dérivé correspondant du propanediol, à partir de l'épichlorhydrine du pentanetriol-1.4.5 (*). Celle-ci, traitée par l'acétaldéhyde en présence de Cl₄Sn d'après le procédé de Willfang, fournit le (*chloro-3'-propyl*)-4 méthyl-2 dioxolanne qui bout à 96° sous 19 mm.



(Diméthylamino-3'-propyl)-4 méthyl-2 dioxolanne :



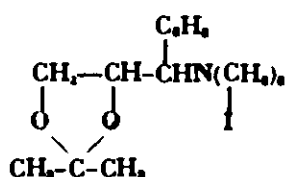
Eb : 99° sous 20 mm.

Titrage. — Subst. 0,2345 g ClH N tr. 1,25 cm³; calc. 1,35 cm³ pour C₈H₁₃O₂N.

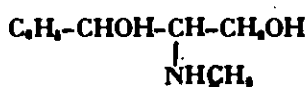
Iodométhylate F. 120°.

(*) Cette épichlorhydrine nous a été fournie par le professeur Paul, à qui nous exprimons ici tous nos remerciements.

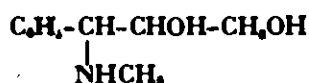
2° *Iodométhylate du phényl(diméthylamino)méthyl-4 diméthyl-2.2 diozolanne* (iodure d'isopropylidènedioxy-2.3 phényl-1 propane-triméthylammonium-1):



Ce composé appartient à la série peu étudiée des phényldioxyalcoylamines; H. Beaufour (16), puis Cherbuliez, Neumeier et Lozeron (17) prétendent avoir obtenu dans cette série des dérivés de l'oxyéphédrine:

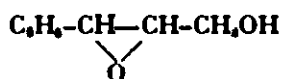


et même cette base elle-même, à partir des iodhydrines (très instables) correspondantes, mais il est probable que les substances préparées par ces auteurs dérivent de l'oxyiséphédrine:

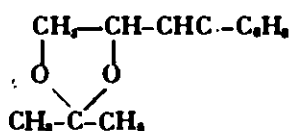


Ils n'indiquent en effet aucun fait permettant de décider pour l'une ou pour l'autre de ces constitutions; la seconde nous paraît plus vraisemblable, car aucun des produits décrits par Beaufour ni par Cherbuliez ne semble manifester d'activité physiologique. Or on sait qu'en règle générale les β -phényl alcoylamines (éphédrine, adrénaline, etc.) sont plus ou moins actives sur le système sympathique, contrairement aux α -phényl alcoylamines qui, elles, sont toutes inactives.

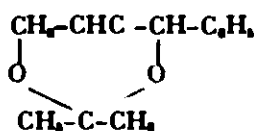
Nous nous sommes servis comme matière première pour la synthèse de notre aminoacétal d'une α - ou β -monochlorhydrine du stycérol $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHCl}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$ ou $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHOH}-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{OH}$, plus maniable que l'iodhydrine analogue de Cherbuliez, et qui peut s'obtenir de deux manières différentes: soit en traitant le C-phényl-glycidol:



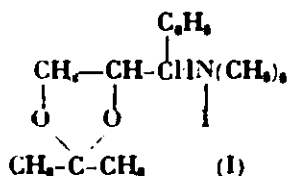
par l'acide chlorhydrique, soit par addition d'acide hypochloreux sur l'alcool cinnamylique. On en fait ensuite l'acétal isopropylidénique:



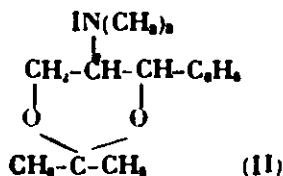
ou



qui, traité par la diméthylamine, puis par l'iodure de méthyle, fournit l'ammonium quaternaire cherché. Celui-ci, comme on le voit, peut présenter l'une des deux structures suivantes:



ou



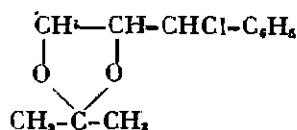
L'expérience montre que ce produit est complètement inactif physiologiquement; aussi pensons-nous qu'il faut lui attribuer la formule (I), d'après laquelle il dérive de l'oxyiséphédrine, comme en dérivent à notre avis les amines décrites par Beaufour et par Cherbuliez. Nous nous proposons d'ailleurs d'en faire la preuve chimique qui reste, bien entendu, à établir.

La technique qui nous a donné les meilleurs résultats pour la préparation du phényl-1 chloro-1 (ou -2) propanediol-2.3 (ou 1.3) (stycérolmonochlorhydrine) est la suivante:

On laisse en contact à l'obscurité pendant quelques heures, en agitant souvent, le mélange de 40 g d'alcool cinnamylique avec une solution fraîche titrée d'acide hypochloreux contenant 17 g de ClOH (préparée selon Bamberger et Lodter (18)). On extrait à l'éther; la solution étherée est séchée sur CO_2K_2 et évaporée. On distille ensuite sous vide poussé (le produit se décompose si on le distille à la trompe

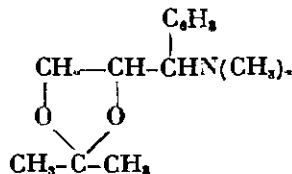
à eau). On obtient 34 g d'huile visqueuse bouillant entre 147° et 153° sous 1,5 mm et constituée sans doute par un mélange des 2 chlorhydrines isomères ou domine la stycérol α -monochlorhydrine.

Phényl(chloro)méthyl-4 diméthyl-2.2 dioxolanne
(isopropylidenedioxy-2.3 phényl-1-chloro-1 propane) :



Nous avons combiné la chlorhydrine précédente avec l'acétone en nous inspirant de la méthode de Smith et Lindberg (12) : 32 g de phénylchloropropanediol dissous dans 100 cm³ d'acétone sont introduits dans une bouteille à parois épaisses. On ajoute 15 g d'anhydride phosphorique, mélangés au préalable dans un flacon bien sec avec 40 à 50 g de sable de Fontainebleau. Cette addition provoque un léger échauffement. On bouche et on secoue mécaniquement pendant 2 heures. La température du mélange s'élève peu à peu, mais modérément, en même temps qu'il se colore en rouge vineux et qu'une couche aqueuse se sépare. On décante la solution acétonique et on la neutralise en agitant longuement avec du CO₂K, sec (au cours de cette neutralisation la coloration rouge foncé passe au jaune clair). La solution est alors filtrée et le solvant chassé, puis on distille : on recueille 30 g d'huile entre 100° et 140° sous 2 mm, sans observer de palier. Après deux fractionnements successifs, on peut cependant séparer 3 fractions distinctes, dont la principale (16,5 g) bout à 120° sous 3 mm et cristallise peu à peu en longues aiguilles. Recristallisé dans l'hexane, ce produit constitue de volumineux cristaux en forme de fer de lance, longs de 2 à 3 cm et fondant à 63°. (La portion de tête (5 g), bouillant vers 110° sous 3 mm, ou la portion de queue (4,5 g très colorés), bouillant entre 130° et 140° sous 3 mm, contient sans doute l'autre isomère.)

Phényl(diméthylamino)méthyl-4 diméthyl-2.2 dioxolanne :

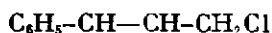


Le dérivé chloré précédent réagit très difficilement avec la diméthylamine : en effet, après en avoir chauffé 11 g pendant 15 heures à 170° avec un excès de diméthylamine en solution benzénique, nous n'avons pu isoler, après passage en milieu acétique comme d'habitude, qu'environ 1 g de base distillant vers 130° sous 2,7 mm. On peut récupérer 7 g de produit chloré distillant à 120° sous 3 mm.

Titrage. — Subst. 0,1993 g ClH N tr. 0,83 cm³; calc. 0,85 cm³ pour C₁₁H₁₇O₂N.

L'*iodométhylate* cristallise dans l'alcool en fines aiguilles fondant à 172°.

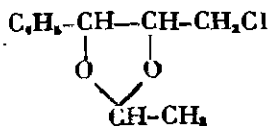
Dans le but de préparer un dérivé analogue au précédent, mais dans lequel le phényle se trouverait en position 3 par rapport à la fonction aminée, nous avons fait la synthèse de la γ -phénylépichlorhydrine :



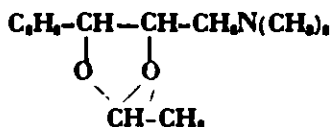
Cette intéressante substance ne semble pas avoir été décrite jusqu'à présent, bien que son homologue supérieur :



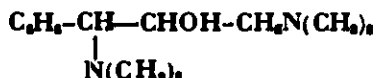
ait été isolé par Helferich et Besler (19). Malheureusement l'application de la méthode de Willfang au mélange de cette épichlorhydrine avec l'acétaldéhyde ne nous a pas donné l'acétal cyclique :



mais un mélange distillant sans point fixe entre 130° et 170° sous 18 mm. Ce mélange, traité par la diméthylamine, s'est transformé en une base distillant entre 145° et 152° sous 19 mm et donnant un iodométhylate fondant à 195° avec décomposition brusque. Or, le titrage de cette base (d'ailleurs impure) et surtout de son iodométhylate ne correspond pas à l'aminoacétal attendu :



mais plutôt au diamino-alcool



Titrage. — Subst. 0,461 g ClH N tr. 2,7 cm³; calc. 2,07 cm³ pour C₁₃H₂₀ON₂.

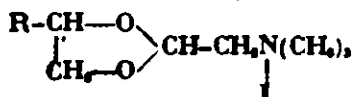
Iodométhylate. — Iode 0/0 tr. 47,7; calc. 50,1 pour C₁₃H₂₀ON₂I₂.

L'acétaldéhyde ne semble donc pas avoir réagi avec la phénylépichlorhydrine. Nous étudierons de plus près ces réactions dans un travail ultérieur; nous nous contenterons ici de décrire la préparation du *phényl-1 potxy-1.2-chloro-3 propane* (γ-phénylépichlorhydrine) :

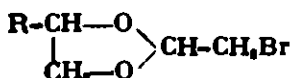
On mélange à 0° 21 g de *chlorure de cinnamyle* (préparé par la méthode de Darzens) (20) avec 19,5 g d'acide perbenzolique en solution chloroformique (voir « Synthèses organiques ») (21). Après 36 heures de séjour à la glacière il ne reste plus que 3 g environ d'acide perbenzolique libre. On lave alors la solution chloroformique avec 250 cm³ de soude N, puis 2 ou 3 fois avec de l'eau. On sèche sur SO₄Na₂, on chasse le chloroforme et enfin on distille. Il passe d'abord très peu de chlorure de cinnamyle entre 115° et 120° sous 17 mm, puis, à 125° sous 17 mm, 19 g de phénylépichlorhydrine.

II. — Aminoalcoyl-2 dioxolannes-1.3 (Aminoalcoylidèneglycols).

Nous pouvons, comme nous l'avons vu, réunir le second groupe de nos amino-acétals cycliques sous la formule générale :



Nous les avons préparés par l'intermédiaire des dérivés bromés correspondants :



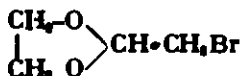
qui s'obtiennent par simple ébullition du bromacétal avec les glycols en quantités équimoléculaires en présence de traces d'acide chlorhydrique, suivant la méthode de Delépine (22).

On passe des dérivés halogénés aux ammes tertiaires par chauffage en tube scellé avec la diméthylamine en solution benzénique, de la même façon que pour les dérivés du premier groupe, mais ici l'atome d'halogène est beaucoup plus réactif et il suffit d'une température de 110° à 120° pour que la réaction se fasse.

L'action de l'iodure de méthyle conduit ensuite dans les mêmes conditions aux ammoniums quaternaires.

Description des produits :

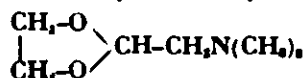
Bromométhyl-2 dioxolanne (brométhylidèneglycol) :



Le dérivé chloré correspondant a été décrit par Delépine (22), puis par Hallonquist et Hibbert (23), et le bromé par Hibbert et Hill (10), et par Hill et Pidgeon (24), qui le préparent par une autre méthode. Nous l'avons obtenu, comme les autres dérivés bromés de cette série, par le procédé de Delépine. Il distille à 79° sous 22 mm (Rt 67 0/0).

Dosage d'halogène. — Subst. 0,0816 g NO₂Ag N/10 tr. 4,8 cm³; calc. 4,89 cm³ pour C₄H₇O₂Br.

Diméthylaminométhyl-2 dioxolanne
(diméthylaminoéthylidèneglycol, éthylènedioxy-2.2 éthane-diméthylamine-1) :

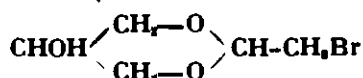
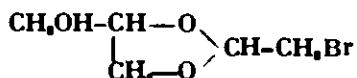


Cet aminoacétal distille à 65° sous 20 mm.

Titration. — Subst. 0,2215 g ClH N tr. 1,5 cm³; calc. 1,69 cm³ pour C₅H₁₁O₂N.

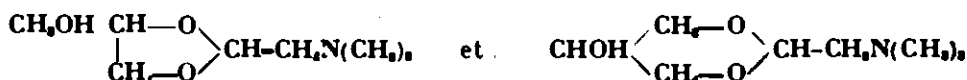
Iodométhylate (iodure d'éthylènedioxy-2.2 éthane-triméthylammonium-1).
Ce sel fond à 192°.

Bromométhyl-2 hydroxyméthyl-4 dioxolanne et bromométhyl-2 hydroxy-5 dioxanne-1.3 (brométhylidèneglycérols) :



Le mélange de ces deux cycloacétals a été préparé, à partir du produit de l'action du brome sur le paraldéhyde, par les auteurs canadiens Hibbert, Hill et Hallonquist (10) (25). Les dérivés chlorés ont été obtenus par Delépine (22) et également par Hallonquist et Hibbert (23). On a toujours un mélange des deux isomères qu'il est très difficile de séparer par distillation. La méthode de Delépine appliquée au bromacétal fournit, avec un rendement de 75 0/0, un tel mélange distillant à 152° sous 20 mm.

Traité par la diméthylamine en solution benzénique à 110° pendant 12 heures, celui-ci fournit un mélange des deux *diméthylaminométhylidèneglycérols* isomères :



distillant à 137° sous 27 mm. Le rendement est presque quantitatif si on distille simplement la solution benzénique après séparation des cristaux de bromhydrate de diméthylamine.

Titration. — Subst. 0,2878 g ClH N tr. 1,8 cm³; calc. 1,79 cm³ pour C₇H₁₅O₂N.

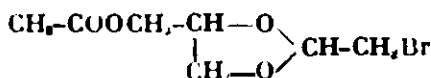
Le produit de l'action de l'iodure de méthyle est très hygroscopique. Si on le dissout à chaud dans la méthyléthylcétone et qu'on laisse refroidir, on obtient une petite quantité d'un *iodométhylate* cristallisé fondant à 188°.

Le mélange des deux bases tertiaires, traité par le chlorure d'acétyle, se transforme en mélange des *esters acétiques*, bouillant à 161° sous 15 mm.

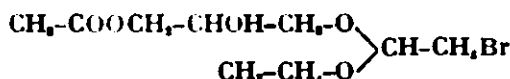
Titration. — Subst. 0,2075 g ClH N tr. 1,05 cm³; calc. 1,02 cm³ pour C₈H₁₇O₂N.

L'action de l'iodure de méthyle sur ce dernier donne de même un mélange d'où on peut séparer au moyen de la méthyléthylcétone un *iodométhylate* cristallisé fondant à 165°.

Nous avons tenté de déterminer auquel des deux isomères correspond cet iodométhylate. Pour cela, nous avons condensé 40 g de bromacétal avec 20 g de monoacétine et du glycérol au bain d'huile à 160°, pendant 8 heures, et nous avons distillé le tout : il passe d'abord de l'alcool et du bromacétal, puis la fraction principale à 157° sous 20 mm (10 g) et enfin une fraction de queue entre 160° et 190° sous 20 mm. Cette dernière, refractionnée, fournit une forte proportion du produit bouillant à 157° sous 20 mm, puis environ 4 g distillant à 194°-197° sous 20 mm. C'est ce deuxième produit qui est la brométhylidène-monoacétine cherchée



alors que le premier constitue vraisemblablement l'acétal mixte :



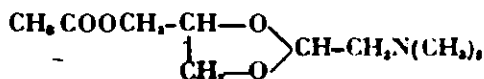
Voici en effet les résultats des analyses de ces deux substances :

Dosages d'halogène :

1° (é.b. 157° sous 20 mm). Subst. 0,1015 g NO₃Ag N/10 tr. 3,3 cm³; calc. 3,56 cm³ pour C₈H₁₇O₂Br.

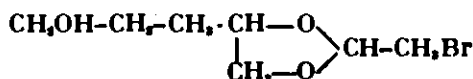
2° (é.b. 197° sous 20 mm). Subst. 0,0578 g NO₃Ag N/10 tr. 2,4 cm³ calc. 2,42 cm³ pour C₇H₁₅O₂Br.

Nous avons traité la deuxième fraction (4 g) par la diméthylamine en solution benzénique en tube scellé. Après avoir essoré le bromhydrate de diméthylamine, nous avons distillé : la majeure partie bout entre 160° et 170° sous 25 mm. Ce point d'ébullition correspond à celui de la base non désacétylée, c'est-à-dire au *diméthyl-aminoéthyl-2 acétoxyéthyl-4 dioxolanne* :



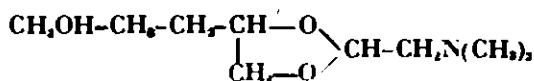
Nous n'avons malheureusement pas pu faire cristalliser l'*iodométhylate* de cette base.

Bromométhyl-2 (hydroxy-3' propyl)-4 dioxolanne
(brométhylidènedioxy-4.5 pentanol-1) :



Nous avons préparé cet acétal par condensation du bromacétal avec le pentanetriol-1.4.5 (*) (voir le travail de Paul) (26) par la méthode de Delépine. Il distille à 185° sous 25 mm. Il est possible qu'on se trouve également en présence d'un mélange d'isomères, mais c'est peu probable étant donné l'éloignement de la troisième fonction alcoolique. Cette remarque vaut aussi pour le dérivé de l'hexanetriol que nous décrivons ci-dessous.

Diméthylaminométhyl-2 (hydroxy-3' propyl)-4 dioxolanne :

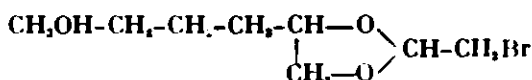


Eb : 153° sous 16 mm.

Titrage. — Subst. 0,4475 g ClH N tr. 2,1 cm³; calc. 2,36 cm³ pour C₉H₁₉O₂N.

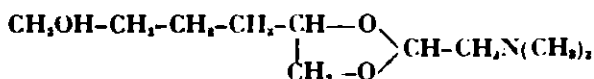
Nous n'avons pu faire cristalliser l'*iodométhylate* de cette base.

L'application de la méthode de Delépine à l'hexanetriol-1.5.6 (*) conduit de même au *bromométhyl-2 (hydroxy-4' butyl)-4 dioxolanne* (brométhylidènedioxy-5.6 hexanol-1) :



qui bout à 162° sous 4 mm.

Diméthylaminométhyl-2 (hydroxy-4' butyl)-4 dioxolanne :

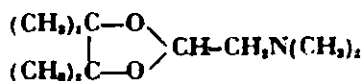


Eb : 149° sous 3,4 mm.

Titrage. — Subst. 0,0547 g ClH N/10 tr. 2,6 cm³; calc. 2,70 cm³ pour C₁₀H₂₁O₂N.

L'*iodométhylate* de cet aminoacétal n'a pu être obtenu cristallisé.

Diméthylaminométhyl-2 tétraméthyl-4.4.5.5 dioxolanne
(diméthylaminoéthylidène-pinacol) :



Cette substance a été préparée à partir du *chlorométhyl-2 tétraméthyl-4.4.5.5 dioxolanne* (chloréthylidènepinacol *) (voir Delépine) (22). Elle bout à 91° sous 33 mm.

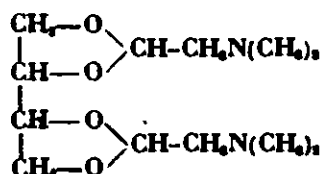
Titrage. — Subst. 0,2139 g ClH N tr. 1,10 cm³; calc. 1,14 cm³ pour C₁₁H₂₃O₂N.

Son *iodométhylate* forme de beaux cristaux groupés en rosaces fondant à 244°.

(*) Ces deux triols nous ont été fournis par le professeur Paul, que nous tenons à remercier ici.

(*) Ces deux chloracétals ont été mis à notre disposition par le professeur Delépine, à qui nous exprimons ici toute notre reconnaissance.

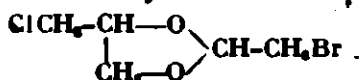
Bis(diméthylaminométhyl)-2.2' bis(dioxolanne)-4.4'
(bis(diméthylaminoéthylidène) érythritol) :



Nous avons obtenu cet aminoacétal à partir du *bis(chlorométhyl)-2.2' bis(dioxolanne)-4.4'* (bis(chloréthylidène)érythritol) (*) (22). Nous avons malheureusement trop peu de matière première à notre disposition (1 g) pour pouvoir distiller la base obtenue. Nous l'avons transformée directement en son *diiodométhylate*, qui cristallise en aiguilles fondant vers 310° en se décomposant.

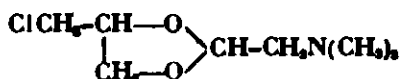
Dosage d'halogène. — Subst. 0,0529 g NO₃Ag N/10 tr. 1,9 cm³; calc. 1,94 cm³ pour C₁₄H₂₈O₄N₂I₂.

Bromométhyl-2 chlorométhyl-4 dioxolanne
(brométhylidènedioxy-2.3 chloro-1 propane) :



Le bis(bromométhyl)-2.4 dioxolanne a été préparé par Hibbert et Hill (10) en partant du produit de l'action du brome sur le paraldehyde. Nous avons obtenu le dérivé bromé-chloré par condensation de la monochlorhydrine avec le bromacétal suivant la méthode de Delépine. Il distille à 112° sous 18 mm. Cette substance, traitée par la diméthylamine en excès, dans les conditions habituelles, fournit le mélange de la base *chlorée* monoaminée et de la base diaminée que l'on peut séparer aisément par distillation. Comme on le voit, c'est le brome de la chaîne aldéhydique qui réagit le premier.

Diméthylaminométhyl-2 chlorométhyl-4 dioxolanne :



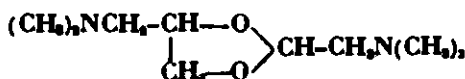
Eb : 104° sous 20 mm.

Titrage. — Subst. 0,1232 g ClH₂ N tr. 0,9 cm³; calc. 0,69 cm³ pour C₇H₁₄O₂NCl.

Iodométhylate F. 235°.

Dosage d'halogène (total : Cl + I) : subst. 0,0621 g NO₃Ag N/10 tr. 3,8 cm³; calc. 3,86 cm³ pour C₈H₁₁O₂NCI₂.

Bis(diméthylaminométhyl)2.4 dioxolanne :

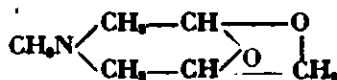


Eb : 120° sous 20 mm.

Titrage. — Subst. 0,2361 g ClH N tr. 2,45 cm³; calc. 2,71 cm³ pour C₈H₁₆O₂N₂.

Diiodométhylate F. 275°.

D'autre part, le bromométhyl-chlorométhyldioxolanne, traité en tube scellé par 3 mol. (sans excès) de *monométhylamine* en solution benzénique, fournit une amine d'un type nouveau, dérivée de la morpholine, le (*méthylaza*)-3 *dioxo-4.8 bicyclo*[3.2.1]*oclane* (méthylèneoxy-3.5 méthyl-1 morpholine) :



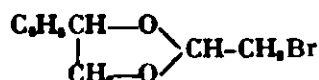
Cette base bout à 83° sous 14 mm.

Titrage. — Subst. 0,1781 g ClH N tr. 1,32 cm³; calc. 1,38 cm³ pour C₇H₁₁O₂N.

Son *iodométhylate*, très bien cristallisé, se décompose à 250° avant de fondre.

Dosage d'halogène. — Subst. 0,0478 g NO₃Ag N/10 tr. 1,7 cm³; calc. 1,76 cm³ pour C₇H₁₁O₂NI.

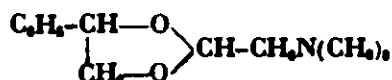
Bromométhyl-2 phényl-4 dioxolanne [(brométhylidène)phénylglycol] :



Eb : 144° sous 2,4 mm.

Dosage d'halogène. — Subst. 0,0899 g NO₃Ag N/10 tr. 3,7 cm³; calc. 3,70 cm³ pour H₁₁O₃Br.

Diméthylaminométhyl-2 phényl-4 dioxolanne :

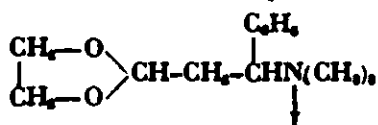


Eb : 165°-166° sous 30 mm.

L'iodométhylate fond à 181° après recristallisation dans l'alcool.

Dans tous les aminoacétals cycliques que nous venons de passer en revue dans chapitre, la chaîne aminoaldéhydrique ne comporte que deux atomes de carbone. Nous allons maintenant en décrire trois autres du même type, mais dans lesquels cette chaîne est plus complexe.

Le premier appartient à la série aromatique : c'est l'iodométhylate du (diméthylamino-2' phényl-2' éthyl)-2 dioxolanne (iodure d'éthylènedioxy-1.1 phényl-3 propane-1-méthylammomium-3) :



Nous avons réalisé sa synthèse par l'intermédiaire du dérivé chloré correspondant qui est l'acétal éthylénique du chloro-3 phényl-3 propanal



ou (chloro-2' phényl-2' éthyl)-2-dioxolanne)

(Nous décrirons plus en détails dans la troisième partie l'acétal diéthylique du même aldéhyde chloré, que nous avons préparé d'une façon analogue.)

On sature 30 g d'éthylèneglycol avec de l'acide chlorhydrique gazeux anhydre 0°. On ajoute peu à peu, en agitant et en refroidissant au-dessous de + 5°, 20 g d'aldéhyde cinnamique. Le mélange se colore en rouge foncé et se trouble; après 1/2 heure de contact en agitant souvent et en maintenant dans le mélange réfrigérant, on neutralise par du CO₂Ca tout en ajoutant peu à peu de l'eau. On extrait alors à l'éther; la solution étherée est séchée sur CO₂K₂, puis on chasse l'éther dans le vide en évitant toute élévation de température. On obtient ainsi une huile jaune clair, se décomposant si on essaie de la distiller dans le vide, et constituée en majeure partie par le (chloro-2' phényl-2' éthyl)-2 dioxolanne.

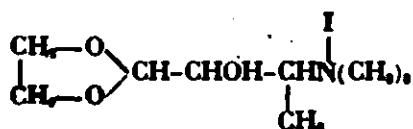
Cette huile, traitée à la façon habituelle par la diméthylamine (70 g de solution benzénique à 31 0/0), fournit le (diméthylamino-2' phényl-2' éthyl)-2 dioxolanne, qui bout à 165°-168° sous 25 mm. (Rt 7 g). Cette amine cristallise par refroidissement. F. 51° (recristallisée dans l'hexane).

Titrage. — Subst. 0,631 g ClH N tr. 2,85 cm³; calc. 2,85 cm³ pour C₁₃H₁₇O₃N.

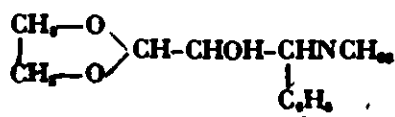
L'iodométhylate fond à 218°.

Dosage d'halogène. — Iode tr. 34,25; calc. 34,94 pour C₁₃H₁₇O₃NI.

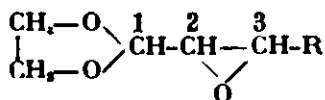
Les deux autres aminoacétals qu'il nous reste à examiner dans ce chapitre possèdent dans leur molécule une fonction alcoolique : ce sont l'iodure d'éthylènedioxy-1.1 butanol-3 triméthylammomium-3



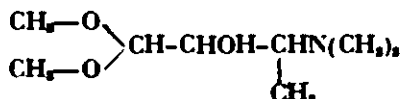
et l'éthylènedioxy-1.1 phényl-3 propanol-2 méthylamine-3 :



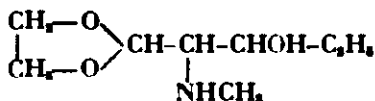
Les positions que nous indiquons pour la fonction amine et la fonction alcool de ces deux corps ne sont pas absolument certaines, car leur synthèse s'effectue par l'intermédiaire des oxydes d'éthylène :



et théoriquement la fonction amine peut se fixer, soit en position 2, soit en position 3. Cependant, si l'on accepte les conclusions de Kôgl et Veldstra (1) dans leur travail sur la muscarine, elle se fixe en 3 dans le cas de l'acétal diméthylque

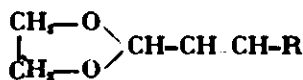


D'autre part, en ce qui concerne le second de nos oxy-aminoacétals, la constitution indiquée plus haut est la plus vraisemblable pour des raisons analogues à celles que nous avons invoquées à propos du phényl (diméthylamino)méthyl-2,2 dioxolanne : il est en effet tout à fait inerte physiologiquement, alors que, s'il possédait la structure suivante :



ce serait une éphédrine à fonction cycloacétal, et l'on pourrait donc s'attendre au contraire, à une grande activité pharmacodynamique. Cela reste évidemment à prouver chimiquement.

La première étape de la synthèse de ces corps est l'acétal non saturé :

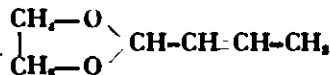


Nous avons préparé celui-ci en utilisant la méthode par distillation azéotropique que nous avons décrite plus haut et qui nous paraît donner de bien meilleurs résultats que les différentes techniques indiquées dans la littérature (27) (28) (29). On oxyde ensuite l'acétal éthylénique par l'acide perbenzoïque pour obtenir l'oxyde d'éthylène, que l'on traite par la diméthylamine ou la méthylamine en tube scellé. Voici le détail des différentes opérations :

1° *Iodure d'éthylènedioxy-1.1 butanol-2-triméthylammonium-3 :*

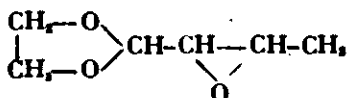


Propényl-2 dioxolanne (crotonylidèneglycol) :



On déshydrate 31 g d'éthylèneglycol en le faisant bouillir avec 150 cm³ de benzène dans un ballon muni de l'appareil à distillation azéotropique jusqu'à ce qu'il ne passe pratiquement plus d'eau. On ajoute alors 35 g de crotonaldéhyde et 0,3 cm³ d'alcool chlorhydrique saturé et on fait bouillir de même jusqu'à ce que le volume d'eau entraînée n'augmente plus. On recueille ainsi 7,5 cm³ d'eau (théorie 9 cm³). La solution est alors neutralisée avec du CO₂/Ca, puis séchée sur Cl₂/Ca et distillée. Après élimination du benzène, il passe 27 g de crotonylidèneglycol à 147°-148° sous 760 mm.

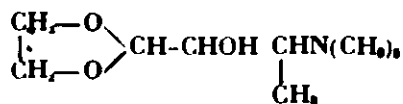
(Epoxy-1'.2'-propyl)-2 dioxolanne (époxy-2.3 butylidèneglycol) :



17 g de l'acétal précédent sont mélangés à 0° avec 21 g d'acide perbenzoïque en solution chloroformique et laissés à la glacière pendant 8 jours. La réaction est

très lente : au bout de ce temps il reste encore environ 1 g d'acide perbenzolque libre dans la solution. Celle-ci est lavée avec de la soude diluée, puis avec de l'eau, et enfin séchée sur SO_4Na_2 . On chasse le chloroforme, puis on distille, d'abord à la pression atmosphérique jusqu'à 110° , puis dans le vide. On obtient environ 9 g d'un liquide limpide et incolore bouillant à 80° sous 18 mm.

(Diméthylamino-2' hydroxy-1' propyl)-2 dioxolanne (diméthylamino-3 hydroxy-2 butylidèneglycol, éthylènedioxy-1.1 butanol-2 diméthylamine-3)



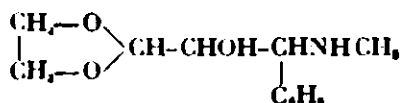
On chauffe en tube scellé à 140° pendant 12 heures 9 g de l'oxyde d'éthylène précédent avec 30 g de solution benzénique à 31 0/0 de diméthylamine et quelques gouttes d'eau. Après distillation du benzène et de l'excès de diméthylamine, on acidifie légèrement avec de l'acide acétique dilué, on lave avec de l'éther, puis on alcalinise avec de la soude et on extrait à l'éther. La solution étherée, séchée sur CO_2K_2 et évaporée, laisse comme résidu 9,5 g d'oxy-aminoacétal distillant à 127° - 130° sous 20 mm.

Titrage. — Subst. 0,5017 g C H N tr. 2,6 cm^3 ; calc. 2,86 cm^3 pour $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$.

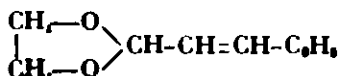
L'iodométhylate, recristallisé dans l'alcool dilué, forme des rhomboèdres fondant à 167° .

Dosage d'halogène. — Iode : tr. 40,06; calc. 40,01 pour $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_2\text{NI}$.

2° (Méthylamino-2' hydroxy-1' phényl-2' éthyl)-2 dioxolanne (méthylamino-3 hydroxy-2 phényl-3propylidèneglycol, éthylènedioxy-1.1 phényl-3 propanol-2 méthylamine-3) :



Styryl-2 dioxolanne (cinnamylidèneglycol) :

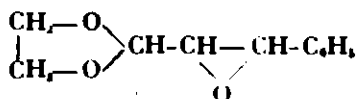


On opère exactement comme pour le crotonylidèneglycol en partant du mélange suivant :

Éthylèneglycol.....	34 g
Toluène.....	150 cm^3
Aldéhyde cinnamique.....	66 g
Alcool chlorhydrique.....	0,5 cm^3

On recueille la quantité d'eau théorique (9 cm^3). Après 3 fractionnements dans le vide, on sépare 17 g d'aldéhyde cinnamique non transformé distillant à 127° - 128° sous 18 mm et 54 g de l'acétal éthylénique distillant à 145° - 147° sous 18 mm. Celui-ci se prend par refroidissement en cristaux blancs fondant à 34° (il avait toujours été décrit jusqu'à présent comme liquide à la température ordinaire).

(Epoxy-1'.2' phényl-2' éthyl)-2 dioxolanne (époxy-2.3 phényl-3 propylidèneglycol) :



On laisse 48 heures à la glacière un mélange de l'acétal précédent et de 24 g d'acide perbenzolque en solution chloroformique. Au bout de ce temps il ne reste plus que des traces d'acide perbenzolque libre. On lave avec de la soude diluée, puis avec de l'eau, on sèche et on distille; après 2 fractionnements successifs, on sépare d'abord environ 6 g de mélange bouillant entre 100° et 155° sous 18 mm, puis la fraction principale (21 g) distillant à 161° sous 18 mm.

(Méthylamino-2' hydroxy-1' phényl-2' éthyl)-2 dioxolanne.

21 g du produit précédent sont chauffés en tube scellé à 140° pendant 12 heures avec 150 cm^3 de solution benzénique à 6 0/0 de monométhylamine et quelques

gouttes d'eau. Le mélange est traité comme précédemment. On obtient une base cristallisée bouillant à 160°-165° sous 3 mm et fondant à 82° après recristallisation dans l'éther de pétrole additionné d'un peu d'éther (Rt 14 g).

Titrage. — Subst. 0,500 g $\text{CH}_3\text{-COOH}$ N tr. 2,2 cm^3 ; calc. 2,24 cm^3 pour $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$.

III. — Aminoacétals ouverts.

Comme nous l'avons indiqué dans l'introduction, nous avons préparé, à côté des aminoacétals cycliques, quelques aminoacétals ouverts dans le but de les comparer avec les premiers au point de vue de leur activité physiologique.

Plusieurs de ces composés étaient déjà connus. Nous avons cependant précisé et amélioré leur mode de préparation.

1° *Iodure de diéthoxy-1.1 éthane-triméthylammonium-2* (iodure de triméthylacétalylammonium) :



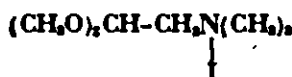
Cet ammonium quaternaire est l'acétal du « bétaline-aldéhyde », substance que l'on a crue pendant longtemps identique à la muscarine naturelle, et qui par suite a été l'objet de nombreux travaux. L'acétal, sous forme de chlorure ou de bromure, a été préparé pour la première fois par Berlinerblau (30) en 1884, puis par Lochert (31). Braoant (32), Voet (33), par combinaison directe de la triméthylamine avec le chloro- ou le bromo-acétal, mais aucun de ces auteurs ne semble avoir obtenu de produit pur. E. Fischer (34) obtient l'iodure par méthylation totale de l'acétal $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CH-CH}_2\text{NH}_2$ au moyen de l'iodure de méthyle, mais il n'indique pas de point de fusion.

Nous avons préféré employer la méthode générale utilisée dans ce travail, c'est-à-dire la condensation du bromacétal avec la diméthylamine en solution benzénique en tube scellé, suivie de l'action de l'iodure de méthyle.

On obtient donc d'abord le *diméthylaminoacétal* $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CH-CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, bouillant à 165° [cette base a été décrite par Stoermer et Prall (35)], puis son *iodométhylate* qui fond à 115° après recristallisation dans l'alcool.

Dosage d'halogène. — Subst. 0,0573 g NO_3Ag N/10 tr. 1,9 cm^3 ; calc. 1,89 cm^3 pour $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_2\text{NI}$.

2° Nous avons préparé, exactement de la même façon, l'acétal diméthylque (*iodure de diméthoxy-1.1 éthane-triméthylammonium-2*) :



à partir du bromacétal diméthylque.

Diméthoxy-1.1 éthane-diméthylamine-2 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH-CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

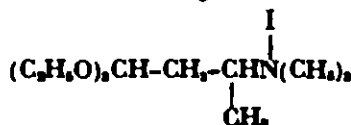
Eb : 60° sous 27 mm.

Cette amine a été décrite par Willstätter (36).

Iodométhylate F. 126°.

Dosage d'halogène. — Subst. 0,0802 g NO_3Ag N/10 tr. 3 cm^3 ; calc. 2,91 cm^3 pour $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_2\text{NI}$.

3° *Iodure de diéthoxy-1.1 butane-triméthylammonium-3* :

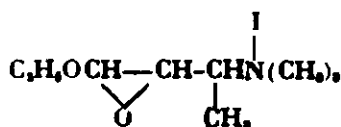


Mannich et Horkbeimer (37) préparent la base tertiaire en chauffant l'acétal chloré correspondant $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CH-CH}_2\text{-CHCl-CH}_3$ avec une solution alcoolique de diméthylamine. Ils observent que « la réaction n'est pas facile » et qu'« il faut un grand excès de base et un chauffage prolongé », et ils n'obtiennent qu'un rendement de 50 0/0. Nous avons atteint un rendement de 80 0/0 en chauffant en tube scellé 1 mol. de diéthoxy-1.1 chloro-3-butane (préparé d'après Wohl et Frank) (38) avec 7 mol de diméthylamine en solution benzénique à 130° pendant 20 heures.

La *diéthoxy-1.1 butane-diméthylamine-3* distille à 81°-82° sous 15 mm.

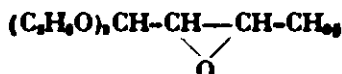
Son *iodométhylate* fond à 133°.

4° Iodure d'éthoxy-1 époxy-1.2 butane-triméthylammonium-3 :

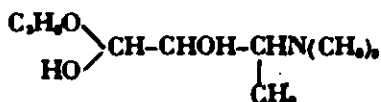


Au cours de leurs essais de synthèse de la muscarine, Kögl et Veldstra (1) ont préparé l'acétal diméthylque $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}-\text{CHOH}-\text{CHN}(\text{CH}_3)_3$, en traitant la

chlorhydrine $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}-\text{CHCl}-\text{CHOH}-\text{CH}_3$ par la diméthylamine en solution méthanolique en présence de INa. Nous avons tenté d'obtenir l'acétal diéthylique correspondant en passant par l'intermédiaire de l'oxyde d'éthylène :

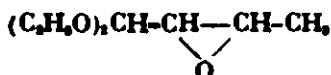


que nous avons chauffé avec une solution benzénique de diméthylamine. Nous avons isolé au cours de cette réaction deux bases différentes, dont l'une en trop petite quantité pour pouvoir préciser sa structure; mais l'autre répond à la constitution suivante, d'après laquelle une molécule d'alcool éthylique a été éliminée entre la fonction acétal et la fonction alcool et remplacée par une molécule d'eau :



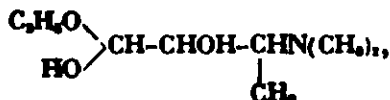
Lorsqu'on la transforme en iodométhylate, elle perd d'ailleurs à son tour cette molécule d'eau, et l'on obtient un hémiacétal avec liaison oxydique, comme il est indiqué ci-dessus. Il est curieux que Kögl et Veldstra n'aient pas observé la formation de substances analogues. Nous nous proposons de préciser ce point dans une étude ultérieure, ne donnant ici que les premiers résultats de notre travail.

Nous sommes partis de 20,5 g d'acétal diéthylique du crotonaldéhyde (préparé selon Wohl et Frank) (38) que nous avons traité par 22 g d'acide perbenzoïque dans les mêmes conditions que nous avons déjà décrites plusieurs fois au cours de ce travail. L'oxydation est assez lente: au bout de 36 heures il reste encore environ 30 0/0 d'acide perbenzoïque libre. Après 3 fractionnements successifs du produit de la réaction, on sépare 2 portions distinctes: la première, qui distille à 43°-45° sous 18 mm ou à 137°-138° sous 760 mm et pèse 7 g, constitue le *diéthoxy-1.1 époxy-2.3 butane* :



La seconde fraction pèse 3 g et distille à 75°-77° sous 18 mm; nous n'avons pas pu préciser sa structure. Elle ne réagit pas avec les amines.

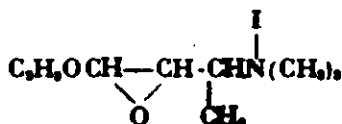
7 g de l'oxyde d'éthylène précédent (Eb: 137°-138°) sont chauffés en tube scellé pendant 6 heures avec 20 g de solution benzénique à 31 0/0 de diméthylamine, à 150° et en présence de quelques gouttes d'eau. Par distillation, on sépare deux bases différentes: la première (5 g), constituant l'*éthoxy-1 butanediol-1.2 diméthylamine-3* :



distille à 76°-78° sous 18 mm.

Titrage. — Sabet. 0,890 g ClH N tr. 5,0 cm³; calc. 5,02 cm³ pour C₈H₁₉O₂N.

Son iodométhylate :

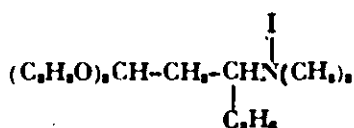


est bien cristallisé et fond à 135°.

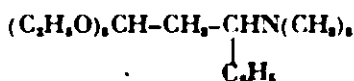
Dosage d'halogène : Iode tr. 42,06; calc. 42,14 pour C₈H₁₉O₂NI.

La deuxième base, en très petite quantité, bout vers 100° sous 18 mm et donne un iodométhylate fondant à 122°. Nous n'avons pu déterminer sa constitution;

5° Iodure de diéthoxy-1.1 phényl-3 propane-triméthylammonium-3:



Nous avons pu constater, au cours d'un autre travail (non encore publié), que l'aldéhyde cinnamique, contrairement à l'acroléine et au crotonaldéhyde, ne fixe pas les éléments de l'acide chlorhydrique en solution étherée à froid. Par contre, en solution alcoolique (de même qu'en solution glycolique, comme nous l'avons vu plus haut), il réagit de la même façon que les aldéhydes éthyléniques aliphatiques en donnant l'acétal du phényl-3 chloro-3 propanal ou diéthoxy-1.1 phényl-3 chloro-3 propane $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{C}_6\text{H}_5$, ce qui n'avait encore jamais été signalé à notre connaissance. Cet acétal chloré est, il est vrai, indistillable sans décomposition, mais il est assez stable pour pouvoir servir de matière première pour des synthèses et en particulier pour réagir avec la diméthylamine en se transformant en diéthoxy-1.1-phényl-3 propane-diméthylamine-3:



Voici la description de ces réactions:

On sature 25 cm³ d'alcool absolu, refroidi à 0°, par de l'acide chlorhydrique gazeux anhydre. Tout en maintenant dans un mélange réfrigérant, on ajoute goutte à goutte, en agitant vivement, 20 g d'aldéhyde cinnamique, de façon à demeurer entre -5° et 0°. Après 1/2 heure de repos à 0°, on verse dans une ampoule à décantation et on décante la couche inférieure à mesure qu'elle se rassemble. On neutralise aussitôt par du CO₂Ca en ajoutant d'abord un peu d'alcool, puis de l'eau, avec précaution. Il se sépare une huile que l'on extrait à l'éther. La solution étherée, préalablement séchée sur CO₂K, est évaporée dans le vide, en évitant toute élévation de température. Il reste comme résidu 23 g d'une huile jaune clair qui se décompose à la distillation, même sous 3 mm, et qui est constituée par l'acétal du phénylchloropropanal presque pur.

22 g de ce produit, fraîchement préparé, sont traités par 70 g de solution benzénique de diméthylamine à 31 0/0 à 110° pendant 15 heures. On isole à la manière habituelle, par passage en milieu acétique, 13 g de la base tertiaire, distillant à 142° sous 18 mm.

Titrage. — Subst. 0,7796 g CH₂-COOH N tr. 3,1 cm³; calc. 3,10 cm³ pour C₁₂H₁₈O₂N.

L'iodométhylate se dépose dans l'alcool absolu en beaux cristaux fondant à 167° et se décomposant vers 169° en se transformant en une résine solide.

(1) F. KÖGL, H. DUISBERG et H. ERXLEBEN, *Liebigs Ann.*, 1931, **489**, 156; F. KÖGL et H. VELDSTRA, *Liebigs Ann.*, 1942, **652**, 1. — (2) E. FOURNEAU, D. BOVET, F. BOVER et G. MONTÉZIN, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1944, **28**, 134. 1945, **26**, 516. — (3) M. KÜHN, *J. prakt. Chem.*, 1940, **158**, 103. — (4) M. SENKUS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 2635. — (5) T. BERSIN et G. WILLFANG, *Ber.*, 1937, **70**, 2167; G. WILLFANG, *Ber.*, 1941, **74**, 145. — (6) E. J. SALMI, *ger.*, 1938, **71**, 1803; E. J. SALMI et V. RANNIKKO, *Ber.*, 1939, **72**, 600. — (7) A. DUPIRE, *C. R.*, 1942, **814**, 359. — (8) A. VERLEY, *Bull. Soc. Chim.*, 1899 (3), **21**, 276. — (9) J. A. NIEUWLAND, R. R. VOGT et W. L. FOOHEY, *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 1018. — (10) H. HIBBERT et H. S. HILL, *J. Am. Chem. Soc.*, 1923, **45**, 745. — (11) E. FISCHER et E. PFÄHLER, *Ber.*, 1920, **53**, 1608. — (12) L. SMITH et J. LINDBERG, *Ber.*, 1931, **64**, 505. — (13) A. A. PETROW, *J. Chim. génér.* (russe), 1940, **10** (72), 981 (*Chem. Zentr.*, 1941, **1**, 764). — (14) K. FREUDENBERG et H. HESS, *Liebigs Ann.*, 1926, **448**, 127. — (15) W. GERHARDT, *D. R. P.*, 253.083 (*Friedländer*, **11**, 1141). — (16) H. BEAUFOR, *Bull. Soc. Chim.*, 1913 (4), **18**, 349 et 354. — (17) E. CHERBULIEZ, F. NEUMEIER et H. LOZERON, *Helv. Chim. Acta*, 1931, **14**, 186. — (18) E. BAMBERGER et W. LODTER, *Liebigs Ann.*, 1895, **288**, 81. — (19) B. HELFERICH et E. BESLER, *Ber.*, 1924, **67**, 1278. — (20) G. DARZENS, *C. R.*, 1911, **152**, 1316. — (21) G. BBAUN, *Synthèses organiques*, p. 75. — (22) M. DELÉPINE, *Bull. Soc. Chim.*, 1901 (3), **25**, 580; *C. R.*, 1901, **182**, 970. — (23) E. G. HALLONQUIST et H. HIBBERT, *Canad. J. Research.*, 1933, **8**, 129 (*Chem. Zentr.*, 1933, **II**, 101). — (24) H. S. HILL et L. M. PIDGEON, *J. Am. Chem. Soc.*, 1928, **50**, 2723. — (25) H. HIBBERT et E. HALLONQUIST, *Canad. J. Research*, 1931, **5**, 428 (*Chem. Zentr.*, 1932, **1**, 2021). — (26) R. PAUL, *Ann. Chim.*, 1932 (10), **18**, 362. — (27) H. HIBBERT, E. O. HOUGHTON et K. A. TAYLOR, *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, **51**, 611. — (28) I. G. Farbenindustrie (R. LEOPOLD et A. MICHAEL), *D. R. P.* 434.989 (*Friedländer*, **15**, 1715). — (29) I. G. Farbenindustrie, B. F. 682.717 (*Chem. Zentr.*, 1930, **II**, 3089). — (30) J. BERLINERPLAU, *Ber.*, 1884, **17**, 1141. — (31) H. LOCHERT, *Bull. Soc. Chim.*, 1890 (3), **8**, 858. — (32) R. VOET, *Bull. Soc. Chim.*, 1929 (4), **45**, 1017. — (33) V. BRABANT, *Arch. intern. Pharmacod.*, 1920, **25**, 295. — (34) E. FISCHER, *Ber.*, 1893, **26**, 468. — (35) R. STOERMER et F. PRALL, *Ber.*, 1897, **30**, 1513. — (36) R. WILSTÄTTER, *Ber.*, 1902, **35**, 602. — (37) C. MANNICH et P. HORKHEIMER, *Arch. Pharmaz.*, 1926, **264**, 176. — (38) A. WOHL et F. FRANK, *Ber.*, 1902, **35**, 1906. — (39) E. FOURNIAU et D. BOVET, *C. R. Soc. Biol.*, 1944, **188**, 469.

412-421

(Institut Pasteur. — Laboratoire de chimie thérapeutique).

**N° 108. — Sur l'hydrogénation cata'yttique du cyanure de benzyle.
Note réponse à MM. FLUCHAIRE et CHAMBRET;
par M. Marcel PATY (21.2.45.)**

Dans un premier mémoire au sujet de l'hydrogénation du cyanure de benzyle (*Bull. Soc. Chim.*, 1942, 9, 189), MM. Fluchaire et Chambret mettaient en doute les résultats que j'avais signalés précédemment (*Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 1276 et 1940, 7, 55; *Thèse Paris*, 1940, p. 63); ils avaient trouvé surprenant que le choix de conditions aussi simples que celles que j'avais employées (nickel de Raney, température et pression ordinaires) m'aient permis d'obtenir une transformation quantitative du cyanure de benzyle en β -phényléthylamine, et leurs essais n'avaient pas abouti à un rendement supérieur à 65 0/0 de la théorie en amine primaire.

Ayant étudié de nouveau cette réaction, j'avais obtenu des résultats confirmant ceux que j'avais déjà publiés quatre ans auparavant, et, dans une première note-réponse (*Bull. Soc. Chim.*, 1942, 9, 745) j'avais essayé de montrer comment notre désaccord n'était qu'apparent, et que, en réalisant l'hydrogénation du cyanure de benzyle suffisamment vite, on obtenait l'amine primaire avec des rendements supérieurs à 90 0/0, à condition de déterminer ceux-ci, non sur l'amine primaire elle-même, mais sur son chlorhydrate, beaucoup plus stable.

Dans un deuxième mémoire (*Bull. Soc. Chim.*, 1944, 11, 22), MM. Fluchaire et Chambret ont voulu que le désaccord subsiste; pour cela, ils tirent des conclusions catégoriques de dosages, faits certainement avec beaucoup de soin, mais qui présentent entre résultats trouvés et calculés des écarts dont certains sont supérieurs à 6 0/0 et atteignent même 9 0/0.

Je m'en voudrais de prolonger plus longtemps cette polémique; mais je veux aujourd'hui remercier MM. Fluchaire et Chambret de répondre eux-mêmes à leurs objections primitives.

En effet, dans le paragraphe R de la partie expérimentale de leur dernier mémoire intitulé « Hydrogénation en milieu alcalin », ils reconnaissent avoir obtenu un rendement en β -phényléthylamine supérieur à 90 0/0, par hydrogénation du cyanure de benzyle en présence de nickel de Raney et d'une très faible quantité de soude (environ 2 0/0 par rapport au cyanure de benzyle): le rendement en amine primaire directement distillée est de 92,5 0/0; le rendement en chlorhydrate de base primaire atteint 95,5 0/0.

MM. Fluchaire et Chambret constatent donc que, *dans des conditions très simples, on obtient une transformation pratiquement quantitative du cyanure de benzyle en β -phényléthylamine, et que pour avoir une valeur exacte du rendement, celui-ci doit être déterminé sur le chlorhydrate.*

C'est exactement ce que j'avais déjà dit; mais je regrette que mes contradicteurs apparents n'aient pas fait ressortir davantage cet accord dans leur second mémoire. Par contre, dans celui-ci, je note un paragraphe où les auteurs sont en contradiction non seulement avec mes propres résultats, mais aussi avec ceux obtenus par d'autres chimistes:

« *La vitesse d'hydrogénation a peu d'influence sur le rendement. Le mode de préparation du catalyseur peut en avoir beaucoup si le lavage à l'eau est insuffisant et n'élimine pas toute la soude* », disent-ils.

Que MM. Fluchaire et Chambret se reportent donc sur ce point à l'ouvrage de Homer Adkins (*Reactions of Hydrogen with organic compounds over copper-chromium oxide and nickel catalysts*, p. 54) et ils pourront y lire que:

« *Apparemment, la meilleure méthode pour réduire au minimum la formation d'amines secondaires en présence de nickel, est de réaliser l'hydrogénation aussi rapidement que possible, etc.* ».

Quant au rôle de la soude, dont ils ne précisent pas le sens dans la partie théorique de leur mémoire, il ne peut s'expliquer que par un accroissement de la vitesse d'hydrogénation, accroissement signalé par MM. Delépine et Horeau (*Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 31), dans le cas des aldéhydes et des cétones, et par moi-même dans le cas du nitrile bromo-5 méthoxy-2 phénylacétique (*Thèse Paris*, 1940, p. 71). Une étude systématique du rôle activateur de la soude et de la potasse vis-à-vis du nickel de Raney est d'ailleurs actuellement en cours, et les résultats obtenus d'ores et déjà confirment pleinement cette assertion.

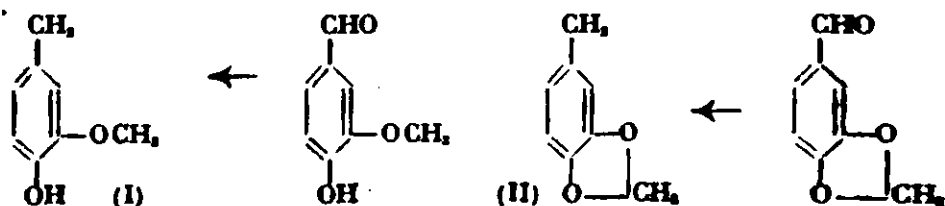
N° 109. — Contribution à l'étude de la migration allylique
chez les phénols;
par BUU-HOI, HIONG-KI-WEI et René ROYER (1.3.45.)

Dans ce travail, les auteurs décrivent la synthèse d'une série de phénols ortho-allyles au moyen de la méthode de Claisen. Cette étude a pour but de rechercher l'influence de différents radicaux sur la facilité de la transposition des éthers allyliques en phénols, et éventuellement, de déceler un empêchement stérique. Il est montré que, contrairement à ce qui se passe dans la plupart des autres réactions, la réaction de Claisen ne semble pas être soumise à cette dernière restriction. Accessoirement, une méthode simple et commode de préparation du créosol est indiquée. Enfin, la structure non-benzénique de l'hétérocycle du carbostyrile est démontrée une fois de plus.

On sait, depuis les travaux de Claisen (1), que les éthers allyliques des phénols $R-O-CH_2-CH=CH_2$ (et les dérivés analogues correspondant à des alcools homologues de l'alcool allylique) se transposent, lorsqu'on les chauffe, en ortho-allylphénols (lorsque les positions ortho sont libres, naturellement). Claisen a étudié cette curieuse transposition sur un grand nombre de phénols, substitués par les radicaux les plus variés (alcoyles, halogènes, $-CHO$, $-NO_2$, $-HN$, etc.). Dans tous les cas cités par ce savant, la transposition s'est effectuée d'une manière extrêmement aisée, la plupart du temps par simple chauffage à une température convenable. Aussi, Claisen a-t-il déduit de ses expériences que la plus ou moins grande facilité avec laquelle l'isomérisation se produit dépend de la température plus ou moins élevée à laquelle l'éther allylique distille; autrement dit, il admet implicitement que les éthers allyliques bouillant le plus haut sont aussi ceux qui se transposent le plus aisément (compte tenu évidemment de la « nature chimique » de ces éthers).

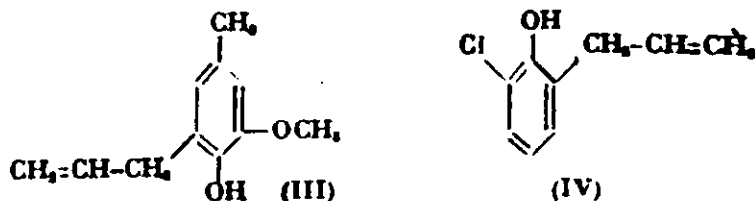
Depuis ces premières études, dues à Claisen, un grand nombre d'autres travaux (2) ont été consacrés à la question de la migration allylique, particulièrement par Lauer, Hurd et ses collaborateurs. Il n'en est donc que plus surprenant de constater qu'aucun auteur n'a envisagé, à notre connaissance, la possibilité pour des radicaux placés soit près de la fonction phénol, soit au voisinage de l'endroit où le groupement allyle doit venir se fixer, d'exercer une influence sur le phénomène, influence du type, par exemple, de l'encombrement stérique. Au cours de recherches ayant un tout autre but, nous avons été amenés à regarder cette question, et à effectuer la migration allylique sur quelques phénols qui n'avaient pas encore été soumis à cette étude.

Il s'est agi tout d'abord du créosol (I) (ou éther monométhylrique de l'homopyr-



catéchine). Cette matière première était considérée jusqu'ici comme étant d'obtention assez difficile: on l'extrayait surtout du goudron de bois. Schepss (3) l'a préparé par réduction électrolytique de la vanilline, et Wolff (4), par action de l'hydrazone ou de la semicarbazone de ce dernier corps sur l'éthylate de sodium. Nous avons trouvé qu'on pouvait obtenir très simplement (I) en réduisant la vanilline selon la méthode de Clemmensen. Le rendement de l'opération est modéré, mais on peut opérer sur de grandes quantités de vanilline. Un essai de réduction analogue du pipéronal a échoué: nous n'avons obtenu que des quantités infimes de l'éther méthylénique de l'homopyrocatechine (II), le reste étant des produits de polymérisation et de rupture de la liaison acétalique.

Quoi qu'il en soit, l'éther allylique du créosol se transpose avec la plus grande facilité en homo-ortho-eugénol (III), déjà vers 200°. Ce dernier produit est doué

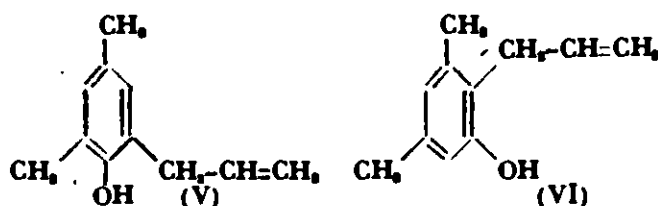


d'une odeur intense et tenace d'œillet, et doit nous servir pour d'autres expériences.

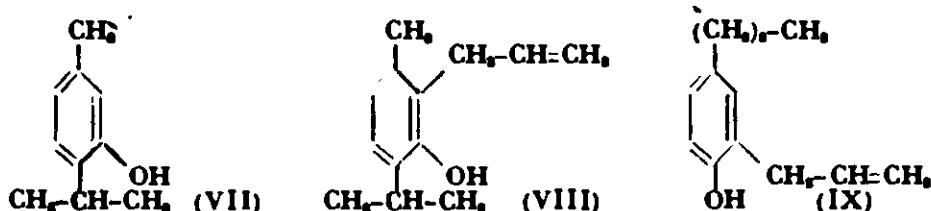
Claisen a étudié la transposition de l'éther allylique du para-chlorophénol: nous en avons fait de même avec celui de l'ortho-chlorophénol; la transposition

dans ce cas, encore, est extrêmement facile et conduit au 2-chloro-6-allyl-phénol (IV) substance douée de propriétés antiseptiques, et d'une odeur extrêmement prononcée.

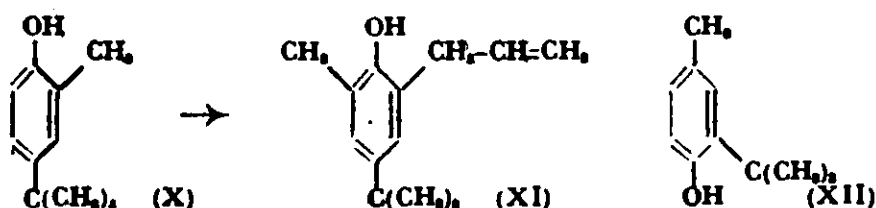
A notre connaissance, les xylénols n'ont pas encore été étudiés du point de vue de la migration allylique sauf pour les xylénol 1.4.3 et 1.5.6 : nous avons donc expérimenté sur 2 représentants : le xylénol 1.3.4 et le xylénol 1.3.5. Les éthers allyliques de ces 2 corps ont fourni, avec une égale facilité, semble-t-il, les phénols allylés correspondants. Dans le premier cas, on obtient le 2.5-diméthyl-6-allyl-phénol (V); dans le second, c'est le 2.4-diméthyl-6-allyl-phénol (VI); enfin, dans le



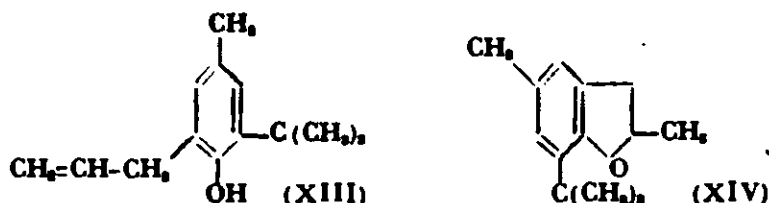
3^e cas, il s'agit du 2-allyl-3.5-diméthyl-phénol (VI). Que le phénol encombré (VI) puisse prendre naissance avec autant d'aisance, semble-t-il, que son isomère non encombré (VI), cela montre que la migration allylique a l'air de se soucier assez peu de l'empêchement stérique, probablement à cause de la température élevée à laquelle la réaction se passe. En outre, conformément aux idées de Claisen, les xyénols sont nettement plus favorables que les crésols à cette migration, les points d'ébullition de leurs éthers allyliques étant plus élevés. Il en est de même pour le thymol (VII), dont l'éther se transpose également avec aisance en 3-méthyl-2-



allyl-6-isopropyl-phénol (VIII). Ce dernier corps est encore relativement facile à dissoudre dans les solutions alcalines, ainsi que le 2-allyl-4-*n*-butyl-phénol (IX) (obtenu avec des rendements encore meilleurs à partir du para-*n*-butyl-phénol), ou encore le 2-méthyl-4-tertlobutyl-6-allyl-phénol (XI), obtenu en partant du 2-méthyl-4-tertlobutyl-phénol (X). Mais lorsque l'on chauffe l'éther allylique



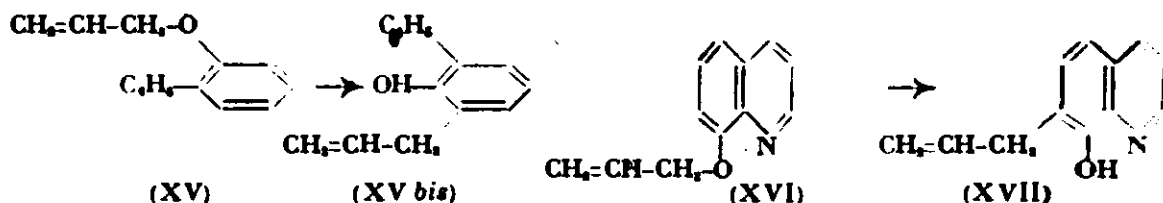
du tertlobutyl-paracrésol (XII), on aboutit, avec d'excellents rendements, d'ailleurs, à une substance presque totalement insoluble dans les solutions alcalines, même dans la liqueur de Claisen (potasse méthylique concentrée), et ne donnant qu'une faible coloration avec le chlorure ferrique en milieu alcoolique. La question devenait alors de savoir si l'on n'avait pas plutôt affaire là à la 2.4-diméthyl-6-tertlobutyl-coumarane (XIV) (car il est bien connu depuis Claisen que de telles



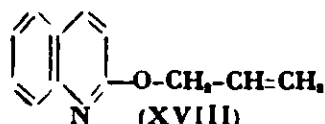
coumaranes peuvent prendre naissance en faibles proportions au cours de la migration allylique), qu'au produit normal d'isomérisation qui est le 4-méthyl-6-allyl-2-tertlobutyl-phénol (XIII). La question a été résolue par l'examen de l'indice de réfraction, qui est extrêmement voisine de celle de l'isomère (Xi). Il ne peut donc s'agir que du corps (XIII), une coumarane (XIV) aurait eu des propriétés optiques tout à fait différentes : nous avons donc affaire ici à un beau type de 'cryptophénol'.

Pour terminer cette étude, nous avons examiné quelques cas de migration

allylique dans la série des hydroxyquinoléines. Alors que l'éther allylique de la 8-hydroxy-quinoléine (XVI) est susceptible de se transposer en 7-allyl-8-hydroxy-



quinoléine (XVII) (corps déjà signalé brièvement dans un brevet allemand (5)). l'éther O-allylique du carbostyrile (XVIII) est incapable de subir la migration.



Ceci montre de façon particulièrement claire la différence de nature des 2 noyaux dans la quinoléine : l'hétérocycle du carbostyrile ne présente pas le caractère aromatique, qui, selon Claisen, conditionne la possibilité de la migration allylique.

Enfin, nous avons étudié l'ortho-oxydiphényle, c'est l'éther allylique (XV) a été aisément transformé en 2-hydroxy-3-allyl-diphényle (XV bis).

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1° Préparation du créosol :

40 g de vanilline ont été chauffés avec 100 g de zinc amalgamé et 250 cm³ d'un mélange à parties égales d'acide acétique et de ClH concentré au reflux. Au début, la réaction est violente, et peut conduire, si on ne la modérât, à une résinification importante (probablement par déméthylation). On chauffe ainsi pendant 48 heures en ajoutant par 2 fois quelque peu d'acide chlorhydrique. On verse dans l'eau, épuise au benzène le produit de la réaction, et traite comme d'ordinaire. A la distillation, on obtient 20 g d'un liquide incolore, odorant, E₁₀₀ : 221°-222°, se solidifiant à la glacière : c'est le créosol cherché, qui brunit assez rapidement à l'air. Lorsque l'on essaie de pratiquer la même réduction sur le pipéronal, on observe une résinification presque totale, et on n'isole que des quantités infinies de l'acétal méthylénique de l'homopyrocatechine cherché : E₁₀₀ : 198°-200°. Le reste passe vers 240-270° sous 40 mm et constitue une huile brune odorante.

2° Préparation de l'homo-ortho-eugénol (III) :

L'éther allylique du créosol a été obtenu avec des rendements presque quantitatifs en chauffant au reflux pendant quelques minutes une solution de 6 g de potasse dans 100 cm³ d'alcool avec 13 g de créosol et 15 g (léger excès) de bromure d'allyle. On distille l'alcool sous vide, traite le résidu par de l'eau, et épuise à l'éther. Le produit cherché C₁₁H₁₄O₂ constitue un liquide mobile, jaune très pâle, très odorant (odeur intermédiaire entre celle du géranium et de la girofle), distillant à 143° sous 30 mm.

La migration allylique s'effectue en chauffant ce corps à 200° pendant 1 heure dans une atmosphère de gaz d'éclairage; dans ces conditions, on obtient à la distillation un rendement très élevé en *bromo-ortho-eugénol* pur, liquide sensiblement incolore, plus visqueux que le précédent, distillant à 142° sous 16 mm. L'odeur est intermédiaire entre celle de l'œillet et de la girofle; le chlorure ferrique donne une coloration vert foncé. L'indice de réfraction est $n_D^{20} = 1,5400$.

C₁₁H₁₄O₂ (178) : trouvé C 72,86 H 8,11
calculé C 73,03 H 7,86

3° Préparation du 2-chloro-6-allyl-phénol (IV) :

L'éther allylique de l'ortho-chlorophénol s'obtient comme pour l'éther précédent (6 g de potasse, 70 cm³ d'alcool, 10 g de chlorophénol et 11 g de bromure d'allyle). La réaction est vive et se termine presque instantanément. On obtient un liquide fluide, sensiblement incolore, d'odeur très prononcée, distillant à 108°-110° sous 12 mm.

Ce corps, chauffé une demi-heure à l'ébullition vive, se transforme en *2-chloro-6-allyl-phénol*, liquide de couleur ambrée, très odorant, bouillant à 114° sous 10 mm, $n_{D}^{20} = 1,5565$. Le chlorure ferrique donne une intense coloration verte; le produit est facilement soluble dans la soude.

C_9H_9OCl (168,5): trouvé Cl 20,6
calculé Cl 21,07

4° *2,6-diméthyl-6-allyl-phénol* :

Ce phénol a déjà été préparé par Claisen et Tøtze; son indice est : $n_{D}^{20} = 1,5410$; il donne une coloration vert olive avec le chlorure ferrique.

5° *6-Allyl-2,4-diméthyl-phénol* (V) :

L'éther allylique du *xylénol-1,3,4* (mêmes proportions d'ingrédients que ci-dessus) est un liquide mobile, incolore, bouillant à 112° sous 15 mm. La transposition engendre le *6-allyl-2,3-diméthyl-phénol*, liquide de couleur ambrée, assez peu odorant, $E_{20}^{20} : 120^\circ$, $n_{D}^{20} = 1,5392$, et donnant la même coloration avec Cl_2Fe que ci-dessus, Facilement soluble dans les alcalis aqueux.

$C_{11}H_{14}O$ (162): trouvé C 81,64 H 8,92
calculé C 81,48 H 8,64

6° *2-Allyl-3,6-diméthyl-phénol* (VI) :

L'éther allylique du *xylénol-1,3,5* n'a pas été obtenu en quantités suffisantes pour être isolé à l'état pur. Toutefois, il se transpose exactement comme ses 2 isomères mentionnés plus haut, par quelques minutes d'ébullition au reflux. Le *2-allyl-3,6-diméthyl-phénol* obtenu est un liquide ambré $E_{20}^{20} : 238^\circ-240^\circ$, $n_{D}^{20} = 1,5400$, bien soluble dans la soude aqueuse et colorant le perchlorure de fer en vert. Remarquer l'invariance pratique de l'indice vis-à-vis de l'isomérisation sur le noyau.

$C_{11}H_{14}O$ (162): trouvé C 81,68 H 8,68
calculé C 81,48 H 8,64

7° Migration allylique chez le thymol :

L'éther allylique du thymol a été aisément préparé comme d'ordinaire, à partir de 13 g de thymol, 6 g de potasse, 11 g de bromure d'allyle et 75 cm³ d'alcool. C'est un liquide incolore, mobile, d'odeur assez prononcée, aromatique, bouillant à 128° sous 18 mm ou 124° sous 16 mm. La transposition a lieu assez aisément par ébullition au reflux pendant 2 heures. L'*o-allyl-thymol* (VIII) est un liquide incolore, d'odeur pénétrante, distillant à 138°-140° sous 12 mm, et d'indice $n_{D}^{20} = 1,5273$. La coloration avec le chlorure ferrique est verte, et la solubilité dans le liquide de Claisen est satisfaisante.

$C_{11}H_{14}O$ (190): trouvé C 82,28 H 9,71
calculé C 82,10 H 9,47

8° *2-Allyl-4-n-butyl-phénol* (IX) :

Le *p*-butyl-phénol dont nous nous sommes servi a été préparé en réduisant le *p*-butyryl-phénol selon Clemmensen. Ce butyrylphénol a été obtenu lui-même en faisant agir l'acide butyrique normal sur le phénol en présence de chlorure de zinc selon Goldzweig et Kaiser (6).

L'éther allylique du *p,n-butyl-phénol* (préparé à partir de 12 g de butylphénol, 6 g de potasse, 75 cm³ d'alcool et 10 g de bromure d'allyle) est un liquide incolore, mobile, d'odeur assez faible, distillant à 138°-139° sous 10 mm. Il se transpose assez rapidement à l'ébullition en *2-allyl-4-n-butyl-phénol*, conformément aux remarques de Claisen énoncées plus haut. Ce phénol est un liquide ambré, assez peu odorant, distillant à 150° sous 12 mm, d'indice $n_{D}^{20} = 1,5265$, et colorant le perchlorure de fer également en vert.

$C_{13}H_{18}O$ (190): trouvé C 81,88 H 9,66
calculé C 82,10 H 9,47

9° 2-Méthyl-4-tertiobutyl-6-allyl-phénol (XI):

L'éther allylique du *tertiobutyl-orthocrésol* a été obtenu en partant de 12 g du phénol, 10 g de bromure d'allyle, 5 g de potasse et 75 cm³ d'alcool. Il a été obtenu 12 g d'un liquide incolore bouillant à 130° sous 15 mm ou 125° sous 10 mm, sans grande odeur. La transposition est facile à réaliser à l'ébullition, et donne le 2-méthyl-4-tertiobutyl-6-allyl-phénol sous la forme d'un liquide très faiblement jaunâtre, assez fluide, d'odeur aromatique assez voisine de celle du *tertiobutylcrésol* de départ. Il bout à 145°-146° sous 13 mm, et se dissout dans la potasse aqueuse concentrée; avec Cl₂Fe, on a une coloration verte; l'indice est de $n_{D,20}^{25} = 1,5256$.

C₁₄H₂₀O (204): trouvé C 81,88 H 10,11
calculé C 82,15 H 9,80

10° 4-Méthyl-2-tertiobutyl-6-allyl-phénol (XIII):

L'éther allylique du *tertiobutyl-paracrésol* préparé comme ci-dessus, est un liquide incolore, assez odorant, bouillant à 133° sous 10 mm. La transposition se fait rapidement. Chose surprenante, le produit obtenu bout plus bas que l'éther allylique du *tertiobutyl-paracrésol*. C'est une huile incolore, fluide, d'odeur analogue à celle du phénol de départ, bouillant à 124°-125° sous 10 mm, d'indice $n_{D,20}^{25} = 1,5231$, et donnant une coloration verte avec le chlorure ferrique. La liqueur de Claisen n'arrive à en dissoudre que des quantités infimes.

C₁₄H₂₀O (204): trouvé C 81,91 H 10,10
calculé C 82,15 H 9,80

11° 2-Hydroxy-3-allyl-diphényle (XV bis):

L'éther allylique de l'*o*-oxydiphényle (obtenu en chauffant ensemble 9 g d'*o*-oxydiphényle, 3 g de HOK dans 50 cm³ d'alcool, et 8 g de bromure d'allyle) bout à 132-133° sous 1 mm, 9 (huile incolore, fluide, à odeur d'œillet). Le produit de transposition (15 minute de reflux) est un liquide incolore, $E_{D,20}^{25} = 147-148^\circ$, sans odeur notable, brunissant à l'air, peu soluble dans les alcalis.

C₁₅H₁₄O (210): trouvé C 85,5 H 6,8
calculé C 85,7 H 6,66

12° Préparation de la 7-allyl-8-hydroxy-quinoléine:

Le brevet allemand dont il a été question plus haut ne mentionne aucun détail en ce qui concerne l'éther allylique de la 8-hydroxy-quinoléine. Voici quelques indications à son sujet: on le prépare comme d'ordinaire, en partant de 15 g d'orthoxyquinoléine, de 6 g de potasse dans 100 cm³ d'alcool et de 13 g de bromure d'allyle. Le produit obtenu est une huile jaune pâle, très visqueuse, distillant à 148°-150° sous 1 mm environ.

C₁₅H₁₁ON (185): trouvé N 7,25
calculé N 7,05 (Kjeldahl).

Ce composé donne un *picrate* se séparant de l'alcool (dans lequel il est peu soluble) sous forme de belles aiguilles feutrées jaune vif, solubles dans le benzène, et se décomposant à 138°-140°.

La transposition de Claisen s'opère au mieux sous vide à 200° pendant quelques heures dans une atmosphère de gaz inerte. Malgré ces précautions, le rendement est assez mauvais en 7-allyl-8-hydroxy-quinoléine, fondant vers 42°-43°, et bouillant à 185°-190° sous 12 mm. Le *picrate* de ce corps constitue de très fines aiguilles prismatiques jaunes clair, très peu solubles dans l'alcool, même à chaud, et fondant vers 168°-170° avec décomposition.

12° Ether allylique du carbostyrile (XVIII):

Ce corps a été préparé comme d'ordinaire. Il se présente sous la forme d'une huile visqueuse, jaunâtre, d'odeur pénétrante, insoluble dans la soude aqueuse (ce qui montre que l'oxygène est bloqué), distillant vers 210°-220° sous 12 mm.

C₁₅H₁₁ON (185): trouvé N 7,28
calculé N 7,05

Le *picrate* constitue de beaux cristaux rectangulaires durs et brillants, jaunes, assez peu solubles dans l'alcool à froid, et fondant avec décomposition vers 133°-135°.

L'éther allylique (XVIII) n'a pu être transposé en C-allyl-carbostyrile par la chaleur (7) : on ne récupère à la distillation, outre le produit non altéré, que du carbostyrile (provenant sans doute d'une saponification) (8).

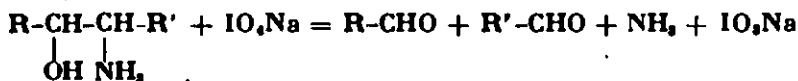
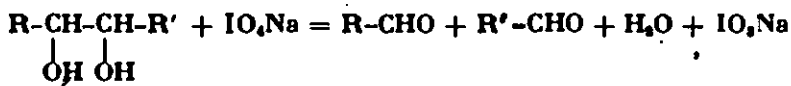
(1) L. CLAISEN et collab., *Annalen*, 1913, 401, 21; 1919, 418, 69; 1925, 442, 210. — (2) *J. Amer. Chem. Soc.*, 1930, 52, 1700, 3356; 1931, 53, 1068, 1917; 1932, 54, 1648; 1936, 58, 1392. — (3) *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1913, 46, 2571. — (4) *Annalen*, 1913, 394, 100. — (5) *Chem. Centralbl.*, 1926, 11, 2223 (D. R. P. 433.182, classe 129). — (6) *J. für prakt. Chem.* [2], t. 43, 86. — (7) Pour la structure du carbostyrile, voir: W. HUCKEL, *Theoretische Grundlagen der organischen Chemie* (Leipzig, 1940), p. 219. — (8) TSCHITSCHIBABIN et JELETSKY, *Ber.*, 57, 1158) ont déjà eu en main le corps (XVIII), mais ils lui ont donné la structure d'une N-allyl-quinolone, ce qui est invraisemblable, étant donné le point d'ébullition relativement bas observé (— 326-329°).

(École Polytechnique, Paris.
Laboratoire de Chimie organique.)

N° 110. — Microdosage colorimétrique spécifique du formol; son application au dosage du glycérol, de l'éthylène- et du propylène-glycol; par P. DESNUELLE et M. NAUDET (12.3.45).

Il est donné une méthode de dosage colorimétrique spécifique du formol basée sur la réaction colorée indiquée par Schryver, obtenue en acidifiant un mélange de cet aldéhyde, de phénylhydrazine et de ferricyanure de potassium. Cette technique, comme celle mise au point par Fromageot et Heitz pour le dosage colorimétrique de l'acétaldéhyde, est applicable à des milieux contenant des iodates et des periodates. Ces deux méthodes permettent donc de doser, d'une manière particulièrement simple et rapide, les α -glycols et les α -amino-alcools donnant naissance à ces aldéhydes par oxydation periodique. Une première application en est faite au dosage du glycérol, de l'éthylène- et du propylène-glycol soit seule soit en mélange.

La détermination quantitative du formol en présence d'autres aldéhydes — l'éthanal en particulier — a pris un intérêt croissant depuis que l'on cherche à doser les α -glycols et les α -amino-alcools en les soumettant à l'action de l'acide periodique ou des periodates alcalins. Il est maintenant bien connu en effet qu'une chaîne hydrocarbonée portant, en a l'une de l'autre, soit deux fonctions alcool, soit une fonction alcool et une fonction amine, est coupée par les periodates entre ces deux fonctions; cette scission oxydante, rapide et quantitative, donne naissance à deux aldéhydes selon le schéma général suivant :



Remarquons, à cet égard, que certaines de ces substances donnent naissance, dans ces conditions, à du formol et de l'éthanal; leur détermination quantitative devient dès lors possible si l'on sait doser spécifiquement ces aldéhydes.

C'est ainsi que Shinn et Nicolet (1) ont dosé la sérine et la thréonine dans les hydrolysats protéiques et que Hoepe et Traedwell (2) ont déterminé la teneur d'un mélange de glycérol, d'éthylène- et de propylène-glycol en chacun de ses constituants. Mais il est à noter cependant que le point délicat des techniques proposées réside justement dans l'estimation correcte des deux aldéhydes en mélange. Les auteurs précédents ont cherché à résoudre le problème de deux façons différentes :

Shinn et Nicolet entraînent l'acétaldéhyde dans une solution de bisulfite de sodium par un courant de CO_2 , après avoir diminué la volatilité du formol par addition préalable d'une amine au milieu; ils dosent ensuite iodométriquement l'acétaldéhyde entraîné. Quant au formol, ils le précipitent par le dimédon selon la technique de Vorländer (3). Si l'on admet que la séparation des deux aldéhydes s'effectue de façon correcte par cette technique, il n'en reste pas moins que la méthode est longue car la précipitation du formol n'est complète qu'au bout de 72 heures.

Hoepe et Treadwell, d'autre part, dosent tout d'abord l'aldéhyde « total » par le sulfite

de sodium. Puis, admettant d'après Romijn (4) que seul le formol donne une cyanhydrine au contact de cyanure de sodium, ils ajoutent de ce sel au milieu, en précipitent l'excès par une quantité connue de nitrate d'argent et dosent enfin l'excès d'ions argent par le sulfocyanure d'ammonium. Cependant, le periodate alcalin qui n'a pas réagi et l'iodate provenant de sa réduction partielle donnant des sels d'argent insolubles, l'on est conduit à faire un témoin sans cyanure que l'on déduit de l'essai réel. Cette technique, qui semble simple et rapide, présente toutefois le grave défaut de n'être pas spécifique, tout au moins pour l'éthanal, dès que le milieu contient d'autres aldéhydes que ceux que l'on se propose de doser.

Il semble donc que l'établissement d'une méthode de dosage du formol et de l'acétaldéhyde, qui soit rapide, spécifique et applicable directement aux milieux contenant des periodates et des iodates, soit susceptible de rendre de nombreux services.

Signalons ici que Fromageot et Heitz (5) ainsi que l'un de nous (6) ont déjà indiqué une méthode colorimétrique permettant de doser spécifiquement l'éthanal en présence d'autres aldéhydes.

Au cours du présent travail, nous nous sommes attachés à mettre au point une nouvelle méthode de dosage colorimétrique spécifique du formol et à déterminer si la méthode de Fromageot et Heitz est applicable en présence de periodate et d'iodate. Nous avons, d'autre part, à titre d'exemple, appliqué ces deux techniques au dosage du glycérol, de l'éthylène- et du propylène-glycol soit seuls soit en mélange.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

I. — Microdosage colorimétrique du formol.

Parmi les réactions colorées du formol, celle indiquée par Schryver (7), obtenue quand on acidifie fortement un mélange de l'aldéhyde, de phénylhydrazine et de ferricyanure de potassium, semble posséder une grande spécificité. D'après cet auteur, en effet, la réaction n'est positive, en dehors du formol, qu'avec le furfural. Cette spécificité n'est d'ailleurs pas surprenante car le formol ne se comporte pas, vis-à-vis de la phénylhydrazine, comme ses homologues supérieurs (8). On effectue la réaction en général de la manière suivante : A 10 cm³ de solution de formol on ajoute 2 cm³ de chlorhydrate de phénylhydrazine à 1 0/0 puis 1 cm³ de ferricyanure de potassium à 5 0/0. L'addition de 5 cm³ d'ClH concentré au mélange fait alors apparaître une intense coloration rouge. Nous avons cependant remarqué que si l'on applique cette technique à des solutions diluées de formol, la coloration se développe mal et la solution finale est trouble. Avant de songer à transformer cette réaction colorée en dosage, il fallait donc tout d'abord la modifier.

Voulant, d'autre part, appliquer cette technique à des milieux d'oxydation periodique, il était nécessaire d'étudier l'influence sur le développement de la coloration, des ions periodate et iodate. Il s'est révélé à cet égard que si les iodates sont pratiquement inactifs, les periodates, par contre, renforcent considérablement la coloration même à des doses relativement faibles. Nous avons donc cherché à diminuer autant que possible la concentration de ces ions en formant, après oxydation, le periodate de potassium peu soluble (0,3 0/0 à 0°). Dans ces conditions, la coloration n'est plus sensible aux traces restantes de periodate. Pour plus de sûreté cependant, nous avons ajouté aux milieux qui nous ont servi à établir la courbe de référence, 40 γ de periodate, 250 d'iodate et 300 de nitrate de potassium afin de nous placer, pour l'établissement de cette courbe, dans les conditions mêmes utilisées au cours des dosages réels.

Ces diverses considérations nous ont conduit à adopter, pour le tracé de la courbe de référence ainsi que pour les dosages ultérieurs, les conditions expérimentales suivantes :

On prépare une liqueur contenant environ 10 γ de formol par cm³ en diluant une solution-mère exactement dosée par iodométrie. A cm³ de cette liqueur sont mélangés à 1 cm³ de periodate à 0,004 0/0, 1 cm³ d'iodate à 0,025 0/0 et 1 cm³ de nitrate de potassium à 0,02 0/0. On ajoute alors (7-A) cm³ d'eau, 2 cm³ de chlorhydrate de phénylhydrazine à 1 0/0 et 1 cm³ de ferricyanure de potassium à 2 0/0. Ces deux dernières liqueurs doivent être préparées au moment de l'emploi. On laisse le mélange 15 à 20 minutes dans la glace fondante et ajoute, lentement et en agitant bien, 5 cm³ d'ClH concentré préalablement glacé. La coloration rouge qui se développe alors au sein d'un milieu pratiquement limpide est mesurée dans l'espace d'un quart d'heure au stufophotomètre de Pulfrich en employant, comme liqueur compensatrice, une solution contenant tous les réactifs précédents sauf le formol.

Le tableau I donne les chiffres trouvés pour des quantités de formol variant entre 5 et 40 γ.

TABLEAU I.

Éléments de la courbe de référence du dosage colorimétrique du formol :

Filtre S 53 ($\lambda = 530 m\mu$)			Cuvette 0,5 cm.		
Sol. de formol (cm ³)	Formol (γ)	Lectures	Sol. de formol (cm ³)	Formol (γ)	Lectures
0,5	4,8	0,135	2,5	24,0	0,543
1,0	9,6	0,236	3,0	28,8	0,646
1,5	14,4	0,340	3,5	33,6	0,745
2,0	19,2	0,442	4,0	38,4	0,850

Portées dans un système de coordonnées rectangulaires, les valeurs du tableau I déterminent des points qui se répartissent sensiblement sur une droite; l'emploi de la technique proposée ci-dessus pour le dosage colorimétrique du formol est donc parfaitement justifié.

II. — Dosage colorimétrique de l'acétaldéhyde en présence d'iodate et de periodate.

La méthode de Fromageot et Heitz est basée sur l'apparition fugace d'une coloration bleue quand, à 6 cm³ d'une solution d'acétaldéhyde, on ajoute 1,5 cm³ d'une solution saturée de pipérazine hydratée et 0,5 cm³ de nitroprussiate de sodium à 4 0/0. Nous avons vérifié que la présence de fortes quantités de periodate et d'iodate (respectivement 2 et 4 mg) ne trouble pas le dosage et avons tracé la courbe de référence en partant d'une solution d'acétaldéhyde fraîchement distillée et exactement titrée par iodométrie.

Les chiffres trouvés sont donnés par le tableau II.

TABLEAU II

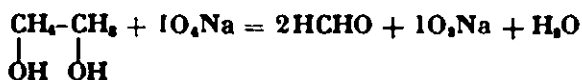
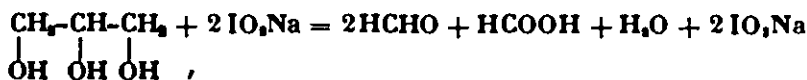
Éléments de la courbe de référence du dosage colorimétrique de l'acétaldéhyde :

Filtre S 57 ($\lambda = 570 m\mu$)		Cuvette 1 cm.
Solution d'acétaldéhyde (cm ³)	Acétaldéhyde (γ)	Lectures
1,0	133	0,195
1,5	200	0,278
2,0	266	0,391
2,5	333	0,485
3,0	400	0,614

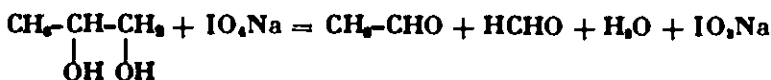
L'on peut, dans ce cas encore, tracer à partir de ces valeurs, une courbe pratiquement rectiligne.

III. — Application au dosage du glycérol, de l'éthylène- et du propylène-glycol.

Malaprade (9) a déjà montré que les periodates scindent quantitativement le glycérol et l'éthylène-glycol selon le schéma :



Hoepe (2), par ailleurs, a vérifié que le propylène-glycol donne, dans les mêmes conditions, de l'acétaldéhyde et du formol :



Nous avons attaqué ces glycols selon une technique récemment mise au point par l'un de nous (10) et que nous rappelons brièvement ci-dessous :

On mélange dans un tube à essais bouché émeri : 2,5 cm³ de métaperiodate de sodium à 6,6 0/0 et 0,5 cm³ de la solution de glycol amenée préalablement à 4 0/0

environ. On laisse agir 20 minutes à la température ordinaire, refroidit à 0°, précipite l'excès de periodate par 0,5 cm³ d'une solution saturée de nitrate de potassium et laisse 10 minutes dans la glace. On prélève alors rapidement, à la pipette 2 échantillons de la liqueur claire surnageante qui sont soumis, après dilution convenable, aux dosages colorimétriques précédents.

Dans ces conditions nous avons dosé le glycérol, l'éthylène- et le propylène-glycol soit en solution pure, soit en mélange.

A. — *Dosage du glycérol* (détermination du formol par colorimétrie).

Prise d'essai : 19,10 mg de glycérol. Dilution de la liqueur d'attaque au periodate 1/100. Quatre dosages portant sur 0,7 ou 1 cm³ de cette dilution donnent en moyenne 19,21 mg de glycérol. *Erreur* : 0,4 0/0.

B. — *Dosage de l'éthylène-glycol* (détermination du formol par colorimétrie).

Prise d'essai : 22,84 mg du glycol. Dilution de la liqueur d'attaque au periodate 1/200. Quatre dosages portant sur 0,7 ou 1 cm³ de cette dilution donnent en moyenne 22,64 mg de glycol. *Erreur* : 0,9 0/0.

C. — *Dosage du propylène-glycol* (détermination de l'acétaldéhyde par colorimétrie).

Prise d'essai : 19,23 mg du glycol. Dilution de la liqueur d'attaque au periodate 1/10. Quatre dosages portant sur 0,8 ou 1 cm³ de la dilution donnent en moyenne 19,16 mg de glycol. *Erreur* : 0,4 0/0.

D. — *Dosage des trois glycols en mélange.*

Si l'on suppose que l'on attaque par le periodate de sodium un mélange contenant G, E et P molécules de glycérol, d'éthylène- et de propylène-glycol, les quantités moléculaires de formol (F) et d'acétaldéhyde (A) qui prendront naissance seront :

$$F = 2G + 2E + P$$

$$A = P$$

En dosant donc d'une part le glycérol par acidimétrie (10) et, d'autre part, le formol et l'acétaldéhyde par colorimétrie, il est aisé de calculer la teneur du mélange en chacun de ses constituants.

Nous avons rassemblé dans le tableau III les résultats obtenus au cours de l'analyse de l'un de ces mélanges.

TABLEAU III.

Dosage d'un mélange de glycérol, d'éthylène- et de propylène-glycol.

Glycols	Poids mis en jeu (mg)	Formol (mg)		Acétaldéhyde (mg)		Acidité ^a (équival. 10)		Glyc. trouv. (mg)	Erreur 0/0
		calc.	trouv.	calc.	trouv.	calc.	trouv.		
Glycérol.....	135,2	88,2	—	—	—	1,47	—	134,3	0,7
Éthylène....	128,9	124,7	—	—	—	—	—	125,3	2,7
Propylène...	121,0	47,7	—	70,0	—	—	—	120,1	0,7
Total...		260,6	256,2	70,0	69,6	1,47	1,46		

Les chiffres du tableau III montrent que l'on peut doser, par la méthode proposée, les trois glycols avec une bonne approximation. L'erreur la plus forte porte évidemment sur l'éthylène-glycol, seule substance qui, dans le dosage, n'est pas déterminée directement.

Ce travail a été réalisé grâce à l'appui du Comité d'organisation des Corps gras et de la Chambre de commerce de Marseille que nous sommes heureux de remercier ici.

(1) L. A. SHINN et B. H. NICOLET, *Journ. Biol. Chem.*, 1941, **133**, 91; B. H. NICOLET et L. A. SHINN, *Journ. Biol. Chem.*, 1941, **139**, 687. — (2) G. HOEPE et W. D. TREADWELL, *Helv. Chem. Act.*, 1942, **25**, 353. — D. VORLANDER, *Ztschr. anal. Chem.*, 1929, **77**, 241. — (4) ROMIJN, *Ztschr. anal. Chem.*, 1897, **35**, 18, 21. — (5) C. FROMAGEOT et P. HEITZ, *Mikrochem. Act.*, 1938, **3**, 52. — (6) P. DESNUELLE, *Enzymol.*, 1938, **5**, 37. — (7) S. B. SCHRYVER, *Proc. Royal. Soc. (London)*, 1909 **33** B, 226. — (8) C. GOLDSMIDT, *Ber. deutsch. Chem. Gesell.*, 1896, **29**, 1473. — (9) L. MALAPRADE, *Bull. Soc. Chim.*, 1928, **48** (4), 685 et 1934. **1** (5), 853. — (10) P. DESNUELLE, *Corps gras et savons*, 1945 (sous presse).

N° 111. — Comportement du periodate de sodium vis-à-vis du triméthylène-glycol et des polyglycérines; son application à la détermination de ces substances en présence de glycérol; par P. DESNUELLE et M. NAUDET (12.3.45).

Nous avons montré que, conformément à sa règle générale d'action, le periodate de sodium n'attaque pas le triméthylène-glycol tandis qu'il donne toujours naissance à deux molécules de formol à partir des polyglycérines, quel que soit leur degré de condensation.

Nous en avons déduit une méthode d'estimation de ces substances en présence de glycérol.

Quand on dose le glycérol dans les glycérides à 80 0/0 par le procédé dit à « l'acétine », on mesure en réalité le nombre total des groupements alcooliques contenus dans ces milieux. Or, l'un de nous (1) a déjà souligné que les chiffres fournis par cette technique sont légèrement supérieurs à ceux que donne le dosage spécifique du triolcool par les periodates. L'on est donc conduit à penser que les glycérides en question contiennent, quoiqu'en faible quantité, d'autres alcools que le glycérol. Il nous a paru intéressant d'en préciser la nature et les proportions.

Remarquons à cet égard que la présence de quantités plus ou moins importantes de triméthylène-glycol a été souvent signalée dans les eaux glycéreuses industrielles et même dans les glycérides distillés (2). Ce glycol semble provenir de la réduction bactérienne de l'hydroxyle central du glycérol; B. *Freundii* et les bactéries butyriques, par exemple, réalisent cette réduction avec une particulière aisance (3). Par ailleurs, les glycérides, pour être amenées à la concentration de 80 0/0, doivent subir un long chauffage dans un milieu très riche en sels. Il n'est donc pas interdit de penser qu'à ce stade déjà, le glycérol ait pu subir un début de condensation en polyglycérides. Or, ces dernières, comme d'ailleurs le triméthylène-glycol, influent sur le dosage de l'acétine tandis que le dosage acidimétrique par les periodates n'en est pas troublé. Il est donc probable qu'il faille attribuer, pour une grosse part, à la présence de ces substances, les différences constatées entre les résultats fournis par les deux techniques de dosage.

En ce qui concerne maintenant la détermination quantitative de ces substances, en présence de glycérol, les méthodes proposées jusqu'ici semblent loin de donner toute satisfaction.

Pour déterminer la teneur d'une glycéride en triméthylène-glycol on a cherché à utiliser la différence de densité existant entre les deux polyols (4). Cependant cette différence n'est pas très accusée et, de plus, les deux substances subissent, quand on les mélange, une importante contraction. Le dosage n'est, de ce fait, ni commode ni très précis. On pourrait penser d'autre part que le procédé dit « à l'acétine corrigée » puisse permettre, en première approximation, de doser les polyglycérides. Ce procédé consiste à évaporer plusieurs fois les liqueurs glycéreuses à 160° et à doser le nombre d'-OH alcooliques présents dans le résidu d'évaporation. L'expérience montre toutefois que la diglycéride, tout au moins, est volatile dans les conditions expérimentales indiquées et ne peut ainsi être séparée du glycérol.

L'action spécifique du periodate de sodium sur les glycols ayant déjà permis le dosage spécifique de nombre d'entre eux (*), il était indiqué de rechercher si, dans ce cas encore, l'emploi de ce réactif permettrait de résoudre le problème de façon satisfaisante.

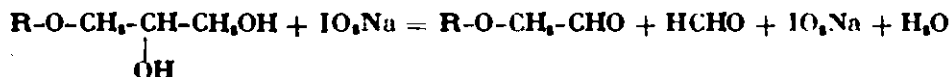
Nous avons étudié dans ce but le comportement des periodates vis-à-vis du triméthylène-glycol et des polyglycérides et nous en avons déduit une technique permettant l'estimation de ces substances en présence de glycérol.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

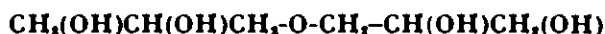
I. — Comportement du periodate de sodium vis-à-vis du triméthylène-glycol et des polyglycérides.

Le triméthylène-glycol étant un β -glycol, il est facile de prévoir que les periodates ne l'attaquent pas. Nous avons vérifié en effet, d'une part, que le periodate de sodium n'est pas réduit à son contact, et d'autre part, qu'il n'apparaît, quand on mélange les deux substances, ni formol ni acide formique.

Quant aux polyglycérides, on peut les considérer *a priori* comme des éthers du glycérol. Or l'on sait (5) que les periodates attaquent ces éthers selon le schéma suivant :



Étant donné cependant la structure particulière des molécules de polyglycérides, il nous a paru utile de vérifier l'exactitude du schéma précédent avec le représentant le plus simple de ce groupe, que l'on est convenu d'appeler la diglycéride :



Cette diglycéride a été préparée (6) en chauffant en présence de 2 0/0 d'acétate de sodium fondu, du glycérol pur pendant 48 heures à 210°. L'eau formée au cours de la condensation est entraînée continuellement par un courant de CO_2 sec. On acétyle alors par l'anhydride acétique et fractionne sous vide le produit acétylé

(*) Voir la communication précédente.

en recueillant à part la fraction passant entre 210° et 220° sous 22 mm. Cette fraction, constituée par la tétracétine de la diglycérine, est ensuite saponifiée à chaud par la baryte, l'excès de baryte précipité quantitativement par l'acide sulfurique et la liqueur résultante, débarrassée de son acide acétique par de nombreuses évaporations sous vide. On reprend le résidu par l'alcool à 95° puis par l'alcool absolu. Le produit final, fortement sirupeux, présente les caractères analytiques suivants :

Dosage des -OH alcooliques (acétine) :

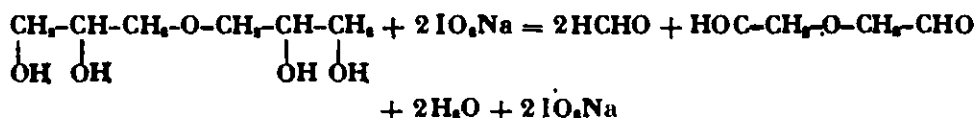
$C_8H_{16}O(OH)_4 = 166$: calculé OH 40,9 trouvé OH 37,9

Dosage acidimétrique par le periodate de sodium (1) :

20,5 mg de substance correspondent à 0,02 cm³. HONa N.10.

Le produit contient donc encore 8 0/0 d'eau environ et des traces de glycérol non condensé.

Mettant en contact un poids connu de cette substance avec du periodate de sodium en excès, nous avons alors déterminé, d'une part, le formol mis en liberté en utilisant la technique colorimétrique récemment indiquée par nous (*); d'autre part, les quantités de periodate qui se réduisent en iodate au cours de la réaction. En tenant compte des 8 0/0 d'eau contenus dans notre préparation, nous avons trouvé à cet égard qu'une molécule de diglycérine réduit deux molécules de periodate en donnant naissance à deux molécules de formol. L'oxydation de la diglycérine par le periodate suit donc le schéma général d'oxydation des éthers du glycérol et peut se formuler ainsi :



Nous n'avons pas d'ailleurs déterminé le destin ultérieur du dialdéhyde formé au cours de cette réaction.

Il est à remarquer ici que ce schéma établi pour la diglycérine est valable pour les polyglycérines plus condensées. Chaque molécule de ces substances, en effet, donne toujours naissance, indépendamment de son degré de condensation, à deux molécules de formol.

II. — Détermination du triméthylène-glycol et des polyglycérines en présence de glycérol.

Ces divers points étant fixés, il devient possible d'estimer la teneur d'une glycérine en triméthylène-glycol et en polyglycérines.

Supposons, en effet, que l'on soumette un certain poids d'un mélange contenant G, Pl et T molécules de glycérol, polyglycérines, et triméthylène-glycol à l'action du periodate de sodium, il apparaîtra, d'une part, une certaine acidité (Ac) due au glycérol :

$$\text{Ac} = \text{G} \quad (1)$$

d'autre part, du formol fourni à la fois par le glycérol et les polyglycérines :

$$\text{F} = 2\text{G} + 2\text{Pl} \quad (2)$$

L'équation (2) permet ainsi de déterminer la quantité molaire de polyglycérines présentes, que nous exprimerons par convention en diglycérine.

Si l'on distille maintenant sous vide un poids connu du mélange en recueillant séparément les têtes, ce distillat contiendra G' molécules de glycérol et la totalité du triméthylène-glycol initialement présent (T molécules). Le dosage de la quantité totale d'-OH alcooliques qu'il renferme permet alors d'écrire l'équation :

$$(\text{OH}) = 3\text{G}' + 2\text{T} \quad (3)$$

G' pouvant par ailleurs être facilement déterminé soit par acidimétrie, soit par colorimétrie, on en déduira T.

Nous avons appliqué cette méthode à un mélange de :

Triméthylène-glycol.....	2,47 g (18,5 0/0)
Diglycérine.....	1,91 g (14,3 0/0)
Glycérol.....	8,59 g (64,4 0/0)
Eau.....	0,35 g (2,7 0/0)

Une prise d'essai de 22,3 mg du mélange mise au contact d'un excès de periodate de sodium conduit aux résultats ci-dessous :

Acidité apparue (équiv. 10^{-3})	Glycérol		total	Formol (mg)		Polyglycérines (calc. en digly)	0/0
	mg	0/0		dû au glycérol	attribuable aux polyglyc.	mg	
0,155	14,26	63,9	10,6	9,3	1,3	3,59	16,0

Par ailleurs, 7,98 g de têtes, distillées à partir de 12,45 g du mélange initial donnent les résultats analytiques suivants :

Dosage acidimétrique (periodate) :

20,07 mg correspondent à 0,136 équiv. 10^{-3} de soude $G' = 0,054$.

Dosage des -OH (actline) :

455,5 mg correspondent à 12,4 équiv. 10^{-3} de soude.

429,3 mg — — — 11,9 — — —

(OH) = 0,219

On en déduit :

$$3G' + 2T = 0,219$$

$$3G' = 0,162$$

$$2T = 0,057$$

La quantité de triméthylène-glycol présente dans les 12,45 g de la prise d'essai est donc de 2,17 g, soit 17,4 0/0.

Voici, en résumé, les résultats obtenus :

	Mis en jeu (0/0)	Trouvé (0/0)
Glycérol.....	64,4	63,9
Triméthylène-glycol.....	18,5	17,4
Diglycérine.....	14,4	16,0

Cette méthode fournit donc des résultats suffisamment précis pour permettre d'estimer la teneur des glycérines industrielles en triméthylène-glycol et en polyglycérines. Nous poursuivons actuellement cette recherche au laboratoire.

Ce travail a été exécuté grâce à l'appui du Comité d'Organisation des Corps gras et de la Chambre de commerce de Marseille; nous sommes heureux de les remercier ici.

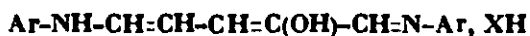
(1) P. DESNUELLE, *Corps gras et savons*, 1945, 2 (sous presse). — (2) H. RAYNER, *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1926, 45, 287; C. NEUBERG, J. HIRSCH et E. REINFURTH, *Biochem. Ztschr.*, 1920, 105, 307; C. NEUBERG et E. REINFURTH, *Biochem. Ztschr.*, 1918, 92, 234. — (3) T. K. WALKER, *Journ. Soc. chem. Ind.*, 1936, 55, 61 T. — (4) ROJAHN, *Ztschr. anal. Chem.*, 1920, 58, 433; L. V. COCKS et A. H. SALWAY, *Journ. Soc. chem. Ind.*, 1922, 41, 17 T. — (5) L. PALFRAY et S. SABETAY, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4 (5), 950. — (6) J. M. RANGIER, *Thèse Marseille*, 1930.

N° 112. — L'action du furfural sur l'acide sulfanilique et son amide; par MM. L. VIGNOLI et Jean SICÉ (12.3.45).

La réaction du furfural sur l'acide sulfanilique donne naissance à un colorant rouge très instable qu'il n'a pas été possible d'identifier avec un sel, ou avec une base de Stenhouse. Le sulfanilamide donne une base azométhinique, dont certains sels correspondent à des furylimines normales, quoique intensément colorées.

Le furfural donné avec certaines arylamines des imines incolores à double liaison azométhinique — tandis qu'avec d'autres anilines substituées, il donne des dianilides dont les sels présentent une coloration rouge-violet intense; et ce, sans que l'on puisse prévoir depuis l'électroaffinité, le nombre et la disposition des substituants (NO_2 , Cl, Br, COOH , CH_3), lequel des deux corps résultera de la réaction (1).

La première série de dérivés obtenus (2) correspond aux bases de Schiff, la seconde réaction a reçu le nom de Stenhouse, qui l'a découverte (3). D'après Schiff (4), ces colorants seraient du type :



par analogie avec les sels de dinitrophényl-pyridinium; il se formerait dans un premier temps une liaison azométhinique entre l'amine et le furfural, avec départ d'une molécule d'eau; puis une seconde molécule d'amine réagirait — non pas

comme sur les imines classiques (5), par substitution de la double liaison fonctionnelle — mais après scission du cycle pentagonal furanique, pour donner une nouvelle combinaison qui correspondrait au dianilide de l'aldéhyde oxy-glutaconique.

Dans le nombre assez important d'amines cycliques qui ont fait le sujet de mémoires, nous n'avons pas relevé le nom des acides phénylamino-sulfoniques, ni des naphtylaminés, substitués ou non. Aussi nous proposons nous de compléter l'étude de ces composés furaniques.

Au cours d'un premier travail, nous avons voulu étudier le comportement vis-à-vis du furfural, de l'aniline *p*-sulfonée et de son amide. Avec la première, nous avons obtenu un colorant rouge très instable dont l'analyse ne correspond ni à une furylimine, ni à un sel de Stenhouse — d'autant plus que l'on obtient le même colorant par préparation en milieu neutre, or les bases de Stenhouse sont incolores. Avec la seconde, nous n'avons pu isoler — par un procédé direct, comme celui de Fisher (1) — ni la diimine correspondante, ni la base de Stenhouse, mais deux de ses sels (picrate et styphnate) préparés suivant les indications de König (6). Ces deux sels correspondent à la formule d'un colorant de Stenhouse; ses autres sels, obtenus suivant le même procédé, ainsi que le picrate et le styphnate de la base azométhinique, correspondent à la formule de cette dernière — quoique intensément colorés.

Le dibromo-sulfanilamide ne rentre pas en réaction avec le furfural.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Acide p-aminophényl-sulfonique et furfural.

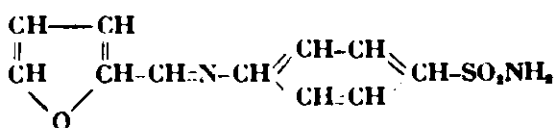
Préparation. — 8,37 g d'acide sulfanilique pur, cristallisé avec 2 molécules d'eau (1/25 de mol) sont dissous dans 400 cm³ d'eau à chaud. Laisser refroidir. ajouter 3,84 g de furfural fraîchement distillé (1/25 de mol). La solution prend une coloration rouge-éosine presque aussitôt; elle est alors mise à la glacière. Après 3 à 4 jours il se dépose des paillettes rouges qui sont essorées, séchées et recristallisées dans l'alcool à 60°. On recueille ainsi 1 g, soit un rendement de 9,6 0/0, d'une poudre rouge qui, séchée sur anhydride phosphorique dans le vide à l'obscurité, se décolore peu à peu et prend une teinte gris sale. Les eaux mères sont additionnées d'une quantité d'alcool à 95° suffisante pour amener leur titre à 65° puis d'un excès d'éther et mises à la glacière. Après quelques jours, se déposent des paillettes rouges qui, essorées, recristallisées et séchées comme précédemment, présentent un poids de 2,5 g, soit un rendement de 23,9 0/0, et possèdent les mêmes propriétés que le corps déjà isolé.

Nous avons, avec les mêmes quantités de réactifs, essayé cette préparation dans de l'eau tiédie à 60° — une autre fois par ébullition dans 200 cm³ d'eau — enfin dans 250 cm³ d'alcool à 60° bouillant pendant 10 minutes à reflux. Les résultats ont été les mêmes.

Propriétés. — Ce produit ne fond pas à 350°, il se sublime sans résidu par chauffage lent. Très altérable à l'air, à la lumière et à la chaleur, il est fort soluble dans l'eau, en donnant une belle solution rouge, teignant la soie, qui vire au jaune pâle en 24 à 30 heures, à l'abri de l'air et de la lumière. Il est peu soluble dans l'alcool à 95°, insoluble dans les solvants organiques. Sa solution aqueuse est rapidement décolorée par les acides minéraux; les solutions alcalines le dissolvent bien et le décolorent rapidement.

Son analyse ne correspond ni à une furylimine, ni à une base de Stenhouse; nous ne connaissons pas sa constitution.

p-aminophényl-sulfanilamide et furfural.



1.

C₁₁H₁₀O₂N₂S

PM : 250

Préparation. — 6,89 g de *p*-aminophényl-sulfanilamide (1/25 de mol) sont dissous dans 200 cm³ d'alcool à 95° bouillant. La solution refroidie à 20° est additionnée de 3,84 g (1/25 de mol) de furfural fraîchement distillé. Le mélange s'échauffe légèrement, devient rouge orangé et, après 10 minutes, des paillettes jaune paille commencent à se déposer. Mettre à la glacière et, après une nuit de repos, essorer le précipité et le faire cristalliser dans l'alcool à 95°. On obtient ainsi 4.4 g de produit — soit un rendement de 44 0/0.

Cette opération peut également être effectuée en milieu acétonique, dans 60 cm³ de solvant. Mais la solution prend une teinte rouge et laisse déposer des cristaux de même couleur qui, par chauffage dans le même solvant, se décolorent. En définitive, on recueille un produit identique au premier obtenu avec un rendement inférieur (23 0/0).

Propriétés. — Fines paillettes beige clair, brillantes, fondant à 208° (proj.) en se décomposant. Elles sont peu solubles dans l'alcool (0,5 0/0 à l'ébullition), l'acétate d'éthyle, l'acétone et le nor-butanol (1,25 0/0 à l'ébullition et 0,8 0/0 à froid). Elles sont insolubles dans les autres solvants. Leur solution dans l'acide acétique cristallisable est rose pâle mais s'altère au bout de quelques jours. Soumise à l'action des acides minéraux dilués, leur solution aqueuse prend une coloration rose qui devient rouge franc en milieu alcoolique, mais disparaît par chauffage ou par neutralisation.

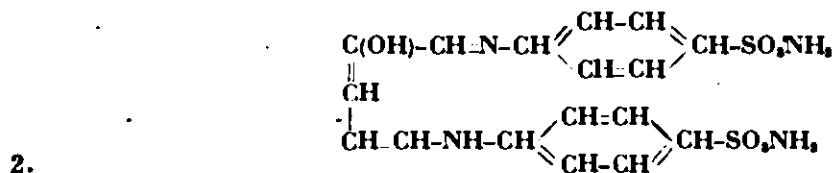
Analyse. — Trouvé : S 12,56; N 11,42
Calculé : S 12,81; N 11,19 (pour C₁₇H₁₈O₁₁N₂S).

Picrate. — Le picrate se dépose peu à peu en fins cristaux lorsqu'une solution concentrée d'acide picrique est versée dans une solution de l'imine au sein du nor-butanol. Le produit, recristallisé dans l'alcool, se présente sous forme de poudre microcristalline rouge sombre, insoluble dans les solvants organiques. F. 114° (proj., déc.). Son analyse correspond à une association équimoléculaire de l'imine avec le trinitrophénol.

S calc. 6,69; tr. 6,88 — N calc. 14,61; tr. 14,50 (pour C₁₇H₁₈O₁₁N₂S).

Styphnate. — Préparé comme le picrate, il se présente sous la forme d'une poudre microcristalline marron foncé, insoluble dans les solvants organiques. F. 126° (proj., déc.). Il correspond à une combinaison équimoléculaire de trinitrorésorcine et de l'imine.

S calc. 6,47; tr. 6,53 — N calc. 14,14; tr. 14,03 (pour C₁₇H₁₈O₁₁N₂S).



2.

C₁₇H₁₈O₁₁N₂S₂

PM : 422

Préparation. — Nous n'avons pas réussi à obtenir cette base par le procédé classique utilisé par Fisher et ses collaborateurs. 6,89 g de *p*-aminophényl-sulfamide (1/25 mol) sont dissous dans 100 cm³ d'alcool absolu bouillant; ajouter à cette solution 1,92 g (1/50 mol) de furfural fraîchement distillé et abandonner à reflux, 5 minutes au bain-marie à 80°. De fines paillettes ne tardent pas à se séparer; laisser refroidir, essorer, recristalliser le produit obtenu dans l'alcool; il est identique au corps précédemment isolé.

Nous avons recommencé l'opération en maintenant le chauffage 1 heure; le rendement est alors considérablement abaissé par suite de la formation de résines, sans que l'on puisse obtenir la base cherchée. Une réaction identique, mais effectuée à froid dans 200 cm³ d'alcool absolu, ne nous a pas davantage donné satisfaction. Le même procédé, en utilisant l'acide acétique cristallisable comme solvant, aboutit à la seule production de résines.

Nous avons alors essayé le procédé de König. A la solution alcoolique des deux réactifs soumise à l'ébullition depuis 15 minutes puis refroidie jusqu'à l'apparition de cristaux, ajouter un léger excès d'alcool saturé avec un acide. Le contenu du récipient se prend presque instantanément en une masse constituée par une purée de cristaux colorés. Essorer, laver à l'éther. Nous avons ainsi préparé les sels suivants :

Picrate. — Préalablement recristallisé dans l'alcool, il se présente sous la forme d'une poudre microcristalline rouge sombre à peine soluble dans les solvants organiques et fondant à 212° (proj., déc.).

Calculé S 9,84 Trouvé S 9,91 Calculé N 13,97 Trouvé N 13,90
(pour C₁₇H₁₈O₁₁N₂S₂, C₆H₃(OH)₃(NO₂)₃).

Styphnate. — Recristallisé dans l'alcool, dans lequel il est assez soluble, se présente sous l'aspect d'une poudre microcristalline de couleur terre de Sienne, peu soluble dans les solvants usuels et fondant à 189° (proj., déc.).

Calculé S 9,60 Trouvé S 9,73 Calculé N 13,64 Trouvé S 13,40
(pour C₁₇H₁₈O₁₁N₂S₂, C₆H₂(OH)₂(NO₂)₂).

Ces deux sels sont donc bien ceux de la base cherchée et le mode de préparation a donné le résultat attendu.

Chlorhydrate. $C_{11}H_{10}O_2N_2S$, ClH. — Il en est tout autrement des autres sels qui ne sont plus ceux de la base de Stenhouse, quoique colorés, mais ceux de l'azométhine.

Le chlorhydrate se présente sous la forme d'une poudre rouge violet s'altérant assez rapidement à l'air et à la lumière. Elle se dissout à peine dans l'alcool et l'éther en donnant une solution violacée. F. 202° (proj., déc.).

Analyse. — Trouvé: ClH 12,91; S 11,33; PM 282
Calculé: ClH 12,72; S 11,18; PM 286

Phosphate. $C_{11}H_{10}O_2N_2S$, PO_4H_2 . — Présente l'aspect d'aiguilles violettes peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther, solubles dans l'eau en donnant une solution orangée qui s'hydrolyse rapidement. F. 161° (proj., déc.).

Trouvé S 9,30 Calculé S 9,21 Trouvé P 28,21 Calculé P. 28,14

Perchlorate. — Ce sel se présente sous forme de cristaux ocres, solubles dans l'alcool et l'éther, très solubles dans l'acétone en donnant une solution rouge foncé, insolubles dans l'éther de pétrole. Nous n'avons pas pu le recristalliser, ses solutions s'altérant très rapidement. Il n'est donc pas possible de donner ici des résultats analytiques exacts.

Tartrate. — Par addition d'une solution d'acide tartrique dans l'alcool à la solution de la base, il se forme une pâte rouge foncé qui se lyse en régénérant ses constituants, lorsque l'on essaye de la redissoudre pour la purifier. Nous n'avons donc pas pu en déterminer la constitution.

(1) O. FISCHER, A. BALLING et R. ALDINGER, *J. Prakt. Chem.*, 1919, **100**, 105. — (2) G. DE CHALMOT, *Ann.*, 1892, **271**, 11. — (3) STENHOUSE, *Ann.*, 1870, **166**, 199. — (4) H. SCHIFF, *Ann.*, 1880, **201**, 355 et 1887, **229**, 349. — (5) Jean SICÉ, *Th. Pharm. (État)*, Marseille, 1943, p. 59. — (6) W. KÖNIG, *J. Prakt. Chem.*, 1905, **72** (2), 555.

(Faculté de Médecine de Marseille,
Laboratoire de Pharmacie.)

N° 113. — Séparation et dosage du cuivre et du nickel; par la salicylaldoxime; par Lucien DUCRET (14.3.45).

Nous avons déterminé les couples acide-base de la salicylaldoxime, ainsi que les produits de solubilité des composés avec le cuivre et le nickel. La solubilité varie avec le pH et la concentration du réactif comme celle des sels peu solubles normaux. Les courbes de solubilité nous ont permis de trouver un domaine de pH dans lequel la séparation des deux éléments est quantitative. Nous avons choisi le milieu tampon monochloracétique pour effectuer la séparation. Le réactif permet donc la séparation et le dosage du cuivre et du nickel.

La salicylaldoxime, réactif d'analyse quantitative, a déjà fait l'objet de nombreuses publications. Différents composés peu solubles de ce réactif ont été étudiés et proposés pour le dosage et la séparation d'éléments, et en particulier des éléments divalents. Mais les recherches ont eu, dans la plupart des cas, un caractère empirique. En général, aucun renseignement n'est donné sur la solubilité des composés en fonction des deux importants facteurs que sont le pH et la concentration du réactif. Aussi, les modes opératoires décrits ne donnent aucune indication précise sur les valeurs des pH de séparation et ne s'appliquent, la plupart du temps, qu'à des cas particuliers.

Nous nous sommes proposés d'étudier d'une manière plus rationnelle la solubilité de quelques combinaisons de la salicylaldoxime avec des éléments divalents tels que cuivre, nickel, zinc. Les produits de solubilité qui mettent en évidence l'influence du pH et de la concentration du réactif ont été déterminés, et leur connaissance a permis de préciser les conditions dans lesquelles peuvent s'effectuer le dosage et la séparation de ces éléments.

Propriétés de la salicylaldoxime.

Solubilité. — Le réactif est peu soluble dans l'eau. On peut cependant préparer à 25° des solutions dixième-moléculaire (13,7 g par l).

Couples acide base - Constantes d'ionisation. — La connaissance des constantes d'ionisation est indispensable pour l'étude de la solubilité des composés peu solubles.

Une solution de salicylaldoxime présente une légère acidité: pH = 5,5. Le réactif est donc un acide faible. Nous avons établi la courbe de neutralisation du réactif par une solution de base forte.

Mesure du pH. — Le pH est mesuré à l'aide d'une électrode de verre épais

reliée à un amplificateur à lampes permettant d'atteindre avec facilité une précision de 0,05 unité de pH. L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel avec solution saturée de chlorure de potassium.

Remarque. — La plupart des électrodes de verre fabriquées actuellement ne permettent pas la mesure des pH très élevés. Les valeurs indiquées à partir de pH 11 (et même parfois d'un pH inférieur) présentent des variations continues et désordonnées de très grande amplitude. Nous avons réussi à trouver dans un lot d'électrodes, une électrode de verre résistant parfaitement aux pH élevés (même après un contact assez prolongé) et donnant des résultats reproductibles.

* La courbe d'étalonnage de l'électrode (potentiel en fonction du pH) a été faite avant chaque série de mesures à l'aide d'une gamme de solutions de pH parfaitement connu préparées d'après les tableaux de Sørensen et Clark (1).

Courbe de neutralisation. — La courbe de neutralisation représentée par la figure 1 a été obtenue par neutralisation de 50 cm³ de solution dixième-moléculaire de salicylaldoxime par une solution de soude 1,020 N; à 25°, et sous courant d'azote, ceci afin d'éviter l'oxydation possible du réactif qui pourrait amener des variations sensibles du pH. La courbe montre nettement l'existence de deux paliers qui correspondent à la neutralisation de deux fonctions acides. Les paliers permettent de déterminer les valeurs pratiques des pK des deux couples acide-base. On sait en effet que le pH correspondant à la neutralisation de la moitié de l'acide faible (milieu du palier) est égal à pKa, en appelant pKa le colog. de la constante Ka. Si nous désignons les deux pK par pK₁ et pK₂, on voit que pK₁ = 9,2 et pK₂ = 11,7 ou K₁ = 6,3 · 10⁻¹⁰ et K₂ = 2 · 10⁻¹¹.

Le deuxième palier est encore net. On le voit par comparaison avec la courbe en pointillé qui représente la neutralisation d'une solution d'un monoacide faible de pK = 9,2, par une solution normale de base forte.

Remarque. — La neutralisation de la salicylaldoxime par une solution de soude dixième-moléculaire ne permettrait pas de mettre en évidence le deuxième palier.

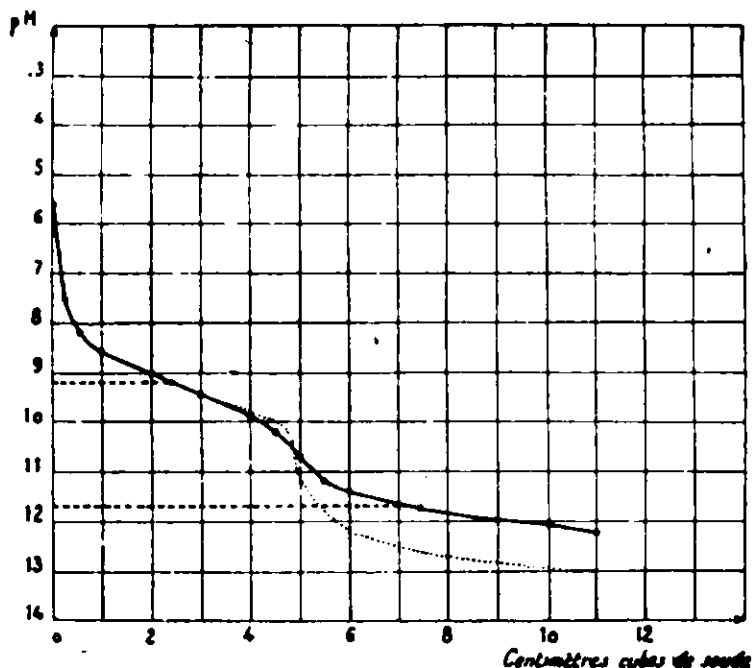


Fig. 1

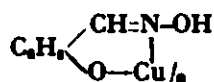
Nous avons comparé les valeurs précédentes aux constantes d'ionisation de différentes oximes que nous avons relevées dans les tables de constantes (2), et qui sont rassemblées dans le tableau suivant :

Oximes aromatiques	Ka
Alpha-benzaldoxime.....	2,1 · 10 ⁻¹¹
Bêta-benzaldoxime.....	0,5 · 10 ⁻¹¹
Alpha-ortho-nitrobenzaldoxime.....	8,7 · 10 ⁻¹¹
Acétophénonoxime.....	0,3 · 10 ⁻¹¹
Alpha-cinnamaldoxime.....	2,8 · 10 ⁻¹¹
Benzophénonoxime.....	0,5 · 10 ⁻¹¹
Oximes aliphatiques	
Bêta-heptaldoxime.....	0,25 · 10 ⁻¹¹
Acétoxime.....	6 · 10 ⁻¹¹

Ce tableau montre que la constante d'ionisation de la fonction oxime est en général voisine de 10^{-14} . D'autre part, la constante d'ionisation de la fonction phénol est en général supérieure à 10^{-10} . Il paraît donc raisonnable pour la salicylaldoxime d'attribuer la constante K_1 ($6,3 \cdot 10^{-10}$) à la fonction phénol, et la constante K_2 ($2 \cdot 10^{-14}$) à la fonction oxime.

Cette hypothèse est confirmée par les travaux de Feigl et Bondi (3) sur la salicylaldoxime de cuivre.

Ephraïm (4) attribue à ce corps qui précipite en milieu très acide, la formule d'un complexe interne, où le cation se substitue à l'hydrogène de la fonction phénol, soit :

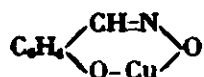


Feigl et Bondi justifiaient expérimentalement cette formule en montrant que des deux isomères :



seul le deuxième donnait dans des conditions analogues un précipité avec les ions cuivriques.

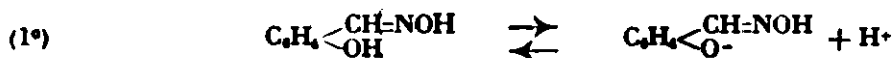
D'autre part, ces auteurs montrèrent qu'il était possible d'obtenir en milieu très alcalin un corps peu soluble représentable par la formule



par traitement du précipité précédent par une solution alcaline.

On peut donc dire que c'est l'ion $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{CH=NOH} \\ \diagdown \text{O}^- \end{array}$ qui existe en milieu acide, alors qu'en milieu alcalin existe l'ion $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{CH=NO}^- \\ \diagdown \text{O}^- \end{array}$.

Nous avons donc les deux couples acide-base :



dont la constante d'ionisation est $K_1 = 6,3 \cdot 10^{-10}$;



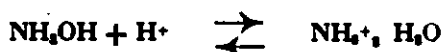
dont la constante d'ionisation est $K_2 = 2 \cdot 10^{-14}$.

L'ion $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{CH=NOH} \\ \diagdown \text{O}^- \end{array}$ possède une légère couleur jaune verte.

L'ion $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{CH=NO}^- \\ \diagdown \text{O}^- \end{array}$ présente une couleur jaune orangée.

Signalons ici la différence qui existe entre les propriétés acide du groupe $=\text{N-OH}$ de la salicylaldoxime (et des oximes aromatiques en général), et les propriétés basiques du même groupement de l'hydroxylamine qui peut être considérée comme l'oxime la plus simple.

L'hydroxylamine est une base. Nous avons l'équilibre :



La constante d'ionisation est $K_b = 10^{-6}$.

En général les tables de constantes ne signalent pas pour les oximes l'existence d'une constante de basicité. Cependant Lunden (5) attribue à l'acétoxime deux constantes : $K_a = 6 \cdot 10^{-12}$ et $K_b = 6,5 \cdot 10^{-12}$.

On peut donc se demander s'il existe en milieu très acide l'ion :

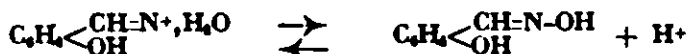


comparable à l'ion de l'hydroxylamine NH_2^+ , H_2O . A l'appui de cette hypothèse, signalons l'existence d'un corps de formule :



obtenu par Lach (6) en faisant barboter du gaz chlorhydrique sec dans une solution de salicylaldoxime dans l'éther.

La constante d'acidité du couple :



est certainement très forte ($p K_a < 0$), car si l'on ajoute à un volume connu de solution dixième-moléculaire de salicylaldoxime un volume égal d'acide chlorhydrique 2 N, le pH varie jusqu'à pH 0 de la même manière que si l'on ajoute l'acide à un égal volume d'eau distillée. Tout ce que l'on peut dire, c'est que si l'ion existe, il n'existe vraisemblablement qu'en milieu acide concentré.

Salicylaldoxime de cuivre.

Produit de solubilité. — Nous avons vu précédemment que ce corps précipité en milieu acide a pour formule :



Si nous désignons l'ion :



par Sa^- et si nous supposons que ce complexe interne se comporte comme un sel peu soluble ordinaire, nous pouvons écrire le produit de solubilité sous la forme :

$$[\text{Sa}^-] / [\text{Cu}^{++}] = S_1$$

La présence de barres verticales indique qu'il s'agit des concentrations.

Or :

$[\text{Sa}^-]$ est fonction du pH et est donnée par la relation :

$$\frac{[\text{Sa}^-] / [\text{H}^+]}{[\text{SaH}]} = K_1 \text{ soit } [\text{Sa}^-] = \frac{K_1 [\text{SaH}]}{[\text{H}^+]}$$

en remplaçant $[\text{Sa}^-]$ par sa valeur nous avons :

$$S_1 = \frac{K_1^2 / [\text{Cu}^{++}] / [\text{SaH}]^2}{[\text{H}^+]^2}$$

ou SaH représente la molécule de salicylaldoxime non ionisée.

S_1 peut être calculé si l'on connaît K_1 , et le pH de début de précipitation d'une solution renfermant à des concentrations connues le réactif et l'ion Cu^{++} .

Remarque. — A $\text{pH} \leq 7$, $[\text{SaH}]$ peut être confondu avec la concentration du réactif dans la solution. En effet nous avons la relation

$$\frac{[\text{Sa}^-]}{[\text{SaH}]} = \frac{K_1}{[\text{H}^+]}$$

$$\text{à } \text{pH} \leq 7, \text{ le rapport } \frac{[\text{Sa}^-]}{[\text{SaH}]} \leq 6 \cdot 10^{-2}$$

Détermination des pH de précipitation. — Considérons une solution d'acide fort renfermant en quantité connue un ion métallique et un réactif tel que la salicylaldoxime susceptible de donner avec ce cation un composé peu soluble. Ajoutons peu à peu une solution de soude :

Nous obtenons d'abord la courbe A B (fig. 2) qui correspond à la neutralisation de l'acide fort. En B s'amorce la partie verticale indiquant la fin de cette neutralisation. Au point C, le pH est tel que le produit de solubilité du composé est dépassé : la précipitation commence et les ions OH^- de la soude sont consommés par la réaction $2 \text{SaH} + \text{M}^{++} + 2 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Sa}_2\text{M} + 2 \text{H}_2\text{O}$. Le pH varie peu et ceci se manifeste par un palier tel que CD.

Cette méthode permet de déterminer avec précision le pH auquel débute la formation du sel peu soluble, même si celui-ci reste colloïdal. Cette méthode est

valable pour le nickel, mais non pour le cuivre. En effet, avec le cuivre, la précipitation débute en milieu très acide, le palier CD n'est plus visible, se confondant avec la courbe de neutralisation AB.

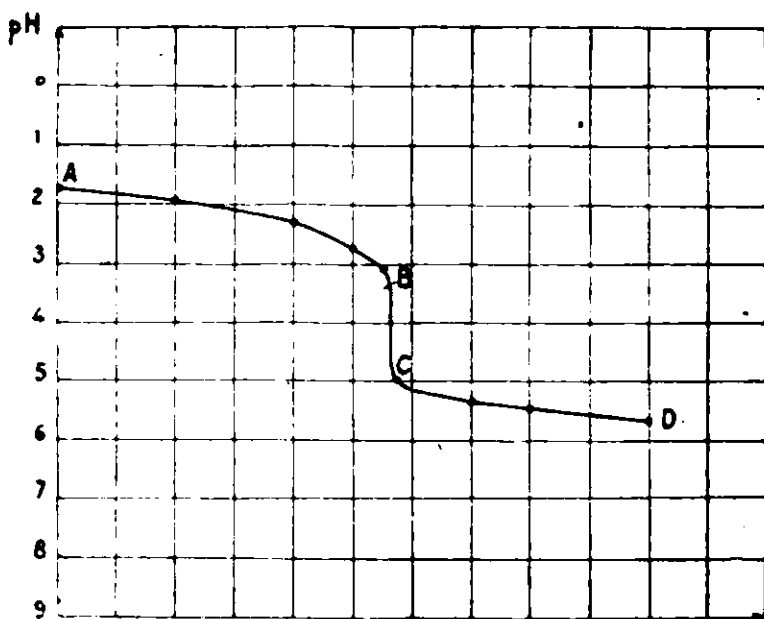


Fig. 2 Centimètres cubes de soude

Nous avons alors utilisé la méthode moins précise qui consiste à noter le pH au moment de l'apparition du louche persistant indiquant le début de la floculation.

La mesure du pH au moment de la précipitation a été faite après agitation prolongée.

Les résultats ainsi obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

/SaH/ mol/g par litre	/Cu ⁺⁺ /ion/g par litre	pH de début de précipitation	S _i calculé
4 10 ⁻³	5 10 ⁻³	0,05	3,9 10 ⁻¹¹
4,7 —	5,6 10 ⁻³	0,35	2,5 —
3,8 —	4,5 10 ⁻³	1	2,7 —
4,3 —	5,25 10 ⁻³	1,45	3,1 —
1,7 —	5 10 ⁻³	0,3	2,4 —
2,2 —	6 10 ⁻³	0,65	1,9 —
2 —	6,1 10 ⁻³	1,15	1,9 —
2 —	5 10 ⁻³	1,70	2,5 —

Le produit de solubilité est à peu près constant et voisin de 2,5 10⁻¹¹. Par conséquent, la solubilité de la salicylaldoxime de cuivre suit la même loi que celle d'un sel normal peu soluble.

Courbe de solubilité. — S_i et K₁ étant connus, on peut, à l'aide de la formule du produit de solubilité, construire la courbe de solubilité (pH de précipitation en fonction de la concentration des ions Cu⁺⁺), ceci pour une valeur donnée de la concentration du réactif.

Nous avons

$$[H^+]^2 = \frac{K_1^2}{S_i} [SaH]^2 / Cu^{++}$$

Adoptons pour S_i la valeur 2,5 10⁻¹¹, et construisons la courbe pour /Sa H / = 2 10⁻³ (concentration que nous recommandons pour le dosage du cuivre et du nickel).

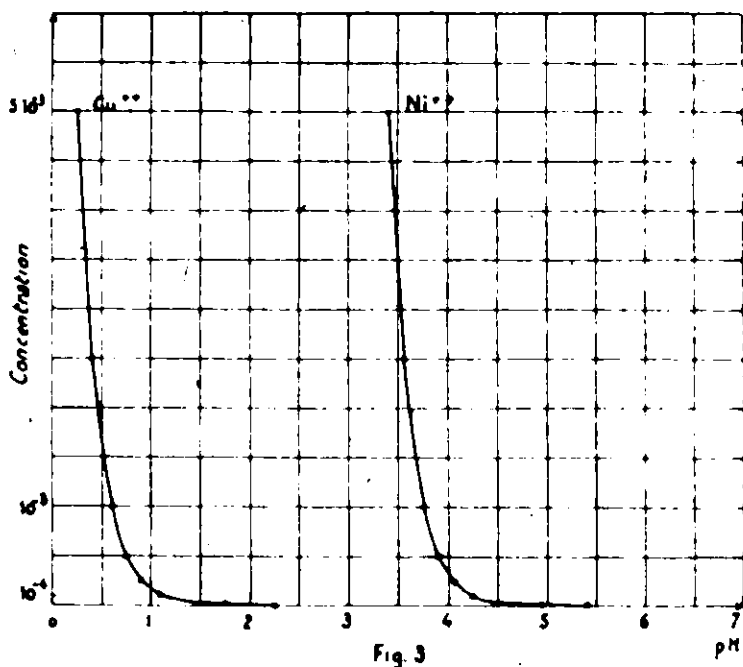
Il vient : $[H^+]^2 = 64 / Cu^{++}$.

Cette courbe est représentée sur la figure 3.

Précipitation et dosage du cuivre.

Si l'on veut précipiter le cuivre que renferme une solution on peut admettre que la précipitation sera complète à 0,1 0/0 près lorsque la concentration des ions Cu⁺⁺ sera devenue 1.000 fois plus faible que dans la solution initiale. Si celle-ci renferme 1/2 10⁻³ ions g par litre (0,32 g), la concentration des ions cuivriques

après précipitation ne doit pas être supérieure à $1/2 \cdot 10^{-3}$. Cette condition sera remplie dès pH 1,75 en présence d'une concentration M/50 de réactif. Pour une solution initiale 10 fois moins riche (32 mg par l), le pH final doit être voisin de 2,25.



Propriétés de la salicylaldoxime de cuivre.

C'est un corps jaune verdâtre qui précipite en grains très fins s'agglomérant rapidement entre eux. Ces grains ne grossissent que très lentement par suite de la faible solubilité du composé. On ne peut filtrer sur creuset en verre fritté de porosité 3 que plusieurs heures après la précipitation. On peut filtrer sur creuset de porosité 4, 2 à 3 heures après la précipitation.

Recherche des meilleures conditions de dosage du cuivre.

Sur filtre, le précipité forme une boue très difficile à laver qui peut retenir des quantités importantes de sels.

En conséquence, il est indispensable pour obtenir des résultats précis de ne précipiter que des petites quantités de cuivre. D'ailleurs l'emploi d'un réactif organique tel que la salicylaldoxime pour le dosage du cuivre n'est justifié que dans le cas où la quantité de métal à doser est faible.

Les nombreux essais que nous avons effectués nous ont permis de tirer les conclusions suivantes : on n'obtient des résultats corrects (précision $> 0,5 \text{ 0/0}$) que si :

Le poids du cuivre à doser est inférieur à 30 mg et la concentration du réactif M/50 environ.

Nous avons vu que le poids du cuivre à précipiter doit être inférieur à 30 mg. Supposons que les pesées soient faites à $1/10$ de mg près. Si l'on veut que l'erreur relative soit inférieure à $0,5 \text{ 0/0}$, il faut que le poids du précipité soit supérieur à 20 mg. Comme il renferme environ 20 0/0 d'élément, on voit que le poids minimum de métal à doser doit être voisin de 4 mg.

Dosage du cuivre.

Réactifs :

1° Solution dixième-moléculaire de salicylaldoxime. La solution est préparée suivant la méthode préconisée par F. Ephraïm. Le réactif est dissous dans l'alcool à raison de 1 g par 5 cm³ d'alcool et la solution obtenue est mélangée à un volume convenable d'eau à 80°. Cette solution n'est pas stable et doit être utilisée dans les deux jours qui suivent sa préparation. Elle renferme 13,7 g de réactif par litre;

2° Solution de soude environ N/10.

Mode opératoire. — A 20 ou 30 cm³ de solution renfermant 4 à 30 mg de cuivre ajouter 15 à 20 cm³ de salicylaldoxime M/10 puis peu à peu de la soude N/10 jusqu'à neutralité. Suivre la neutralisation au papier de tournesol, par exemple.

Laisser reposer 3 heures, filtrer sur creuset en verre fritté de porosité 4. Laver à l'eau distillée froide tant que le filtrat donne une coloration violette avec le fer ferrique. Le réactif donne en effet avec les ions ferriques un complexe très fortement coloré. Sécher 1 heure à l'étuve à 105°. Le précipité renferme 18,94 0/0 de cuivre.

Résultats :

Poids théorique de cuivre déterminé par électrolyse en mg	Salicylaldoxime de cuivre en mg	Cuivre trouvé en mg
26,56	140,6	26,61
	140,5	26,63
15,18	80,3	15,21
	80,1	15,17
5,71	30,2	5,72

Salicylaldoxime de nickel.

Ce corps précipite entre pH 3 et pH 5. Pour déterminer les pH de précipitation, on peut employer la méthode décrite précédemment car les paliers correspondant à la précipitation sont ici visibles. La courbe de la figure 4 représente la neutralisation par une solution de soude 0,883 N/10, d'une solution préparée par mélange de 30 cm³ de salicylaldoxime N/10, 10 cm³ d'acide chlorhydrique 1,037 N/10 et 10 cm³ de solution de nickel à 1,730 g par litre. La partie A B de la courbe correspond à la neutralisation de l'acide fort. En B, pH 3,1, le précipité commence à se former; en C, pH 5,5, c'est le début de la neutralisation du réactif en excès.

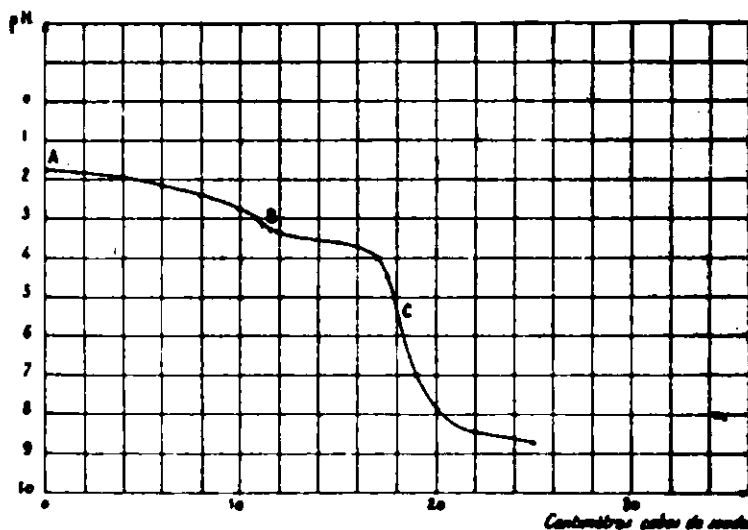


Fig 4

En faisant varier la concentration des ions Ni⁺⁺ et celle du réactif, nous avons obtenu les résultats suivants :

/SaH/mol/g par litre	/Ni ⁺⁺ /ion/g par litre	pH de précipitation	S calculé
5 10 ⁻³	5 10 ⁻³	3,15	6,2 10 ⁻¹⁰
5,4 10 ⁻³	5,4 10 ⁻³	3,45	5 10 ⁻¹⁰
5,1 10 ⁻³	5 10 ⁻³	4	5 10 ⁻¹⁰
5 10 ⁻³	5 10 ⁻³	4,45	3,75 10 ⁻¹⁰
2 10 ⁻³	5 10 ⁻³	3,9	5 10 ⁻¹⁰
2,9 10 ⁻³	1,5 10 ⁻³	3	4,9 10 ⁻¹⁰
10 ⁻³	5,8 10 ⁻³	3,5	3,75 10 ⁻¹⁰

Le produit de solubilité est à peu près constant et voisin de 5 10⁻¹⁰.

Courbe de solubilité :

Adoptons S = 5 10⁻¹⁰ et construisons la courbe de solubilité pour /Sa H/ = 2 10⁻³. Le pH de début de précipitation est donné ici par :

$$[H^+]^2 = 3,2 \cdot 10^{-8} / [Ni^{++}]$$

Cette courbe est représentée sur la figure 3.
On voit qu'à pH 5,5 la précipitation de nickel pour une solution ne renfermant initialement que $5 \cdot 10^{-4}$ ion/g de nickel par litre peut être considérée comme complète.

Propriétés de la salicylaldoxime de nickel.

Variation de la solubilité avec le temps.
C'est un corps de couleur verte précipitant en grains fins qui s'agglomèrent très rapidement. Mais ces grains grossissent beaucoup plus vite que ceux de la salicylaldoxime de cuivre à cause de leur solubilité plus élevée. On constate que le pH d'une solution renfermant le réactif organique et l'ion Ni^{++} en contact de la salicylaldoxime de nickel fraîchement précipitée diminue avec le temps. Ceci est dû à l'évolution du précipité qui s'accompagne d'une diminution sensible de la solubilité. Cette diminution entraîne la précipitation d'une nouvelle quantité de nickel; des ions OH^- sont donc consommés, et le pH diminue. Nous avons constaté des diminutions de 1/2 unité de pH en 1 demi-heure. Arrêtons, par exemple, la précipitation d'une solution de nickel à pH 3,7. Si la concentration du réactif est M/50 ($2 \cdot 10^{-3}$), la courbe de solubilité indique que la concentration des ions Ni^{++} dans la solution est encore voisine de 10^{-4} . Le produit de solubilité est égal à $5 \cdot 10^{-19}$. Au bout d'une demi-heure, on constate que le pH de la solution est égal à 3,23, soit $[H^+] = 5,6 \cdot 10^{-4}$; chaque ion Ni^{++} libérant 2 ions H^+ , la concentration des ions Ni^{++} est alors voisine de $8 \cdot 10^{-5}$. Si nous portons ces valeurs dans la formule du produit de solubilité, nous obtenons $S \pm 4,2 \cdot 10^{-19}$. Le produit de solubilité est devenu 10 fois plus petit.

Conditions à observer pour le dosage du nickel.

Les remarques faites au sujet du sel de cuivre s'appliquent aussi à la salicylaldoxime de nickel. Toutefois, le sel de nickel est beaucoup plus facile à laver. Il peut être précipité dans une solution plus riche en sel sans que la précision des résultats soit modifiée.

Dosage du nickel.

Le mode opératoire est identique à celui proposé pour le dosage du cuivre, mais la salicylaldoxime de nickel peut être filtrée sur creuset en verre fritté de porosité 3. Le précipité renferme 17,74 0/0 de nickel.

Résultats :

Poids théorique de nickel	Salicylaldoxime de nickel	Poids du nickel trouvé
24,76	139,9	24,82
10,92	61,4	10,89
	61,6	10,92
4,95	27,8	4,93

Séparation et dosage du cuivre et du nickel.

Nous avons vu que le poids de métal à doser doit être compris entre 4 et 30 mg. Supposons une solution pauvre en cuivre (4 mg) et riche en nickel (30 mg). Nous nous plaçons ainsi dans un cas défavorable pour la séparation des éléments.
Supposons que le volume de la solution au moment de la séparation est voisin de 100 cm³, c'est-à-dire que la concentration des ions cuivriques est supérieure à $5 \cdot 10^{-4}$ (soit 32 mg par l). Pour cette concentration, nous avons vu précédemment qu'en présence d'une solution M/50 de salicylaldoxime, la précipitation du cuivre est complète à pH 2,5.
Si la solution renferme 30 mg de nickel, la concentration des ions Ni^{++} est voisine de $5 \cdot 10^{-4}$. La courbe de solubilité montre que pour une concentration M/50 de réactif la précipitation débutera vers pH 3,4.
Nous avons donc un domaine d'une unité de pH pour effectuer la séparation.

Il est donc indispensable de se placer à un pH déterminé, c'est-à-dire qu'il est nécessaire de tamponner la solution. Nous utilisons le tampon monochloracétique qui stabilise le pH vers 2,5-2,6 et n'apporte pas de perturbations dans la précipitation des composés.

Réactifs :

- 1° Solutions de soude 2 N et N/10;
- 2° Solution d'acide sulfurique N;
- 3° Solution de salicylaldoxime M/10 (voir précédemment);
- 4° Solution tampon monochloracétique renfermant 1 mol/g d'acide, soit 94,5 g et 1 mol/g de sel de sodium, soit 116,5 g par l.

I. — Précipitation et dosage du cuivre.

Mode opératoire. — A 20-30 cm³ de solution aussi peu acide que possible et renfermant au maximum 25 à 30 mg de cuivre et de nickel, ajouter de la soude N/10 jusqu'à commencement de précipitation, puis l'acide sulfurique N pour redissoudre complètement l'hydroxyde. Ajouter alors 15 cm³ de solution tampon, puis 20 cm³ environ de salicylaldoxime M/10. Lorsque tout le cuivre est précipité, la solution est encore M/50 en salicylaldoxime.

Filtrer après 2-3 heures sur creuset en verre fritté de porosité 4. Laver à l'eau distillée froide tant que le filtrat donne une coloration violette avec le fer ferrique.

Le précipité renferme 18,94 0/0 de cuivre.

II. — Précipitation et dosage du nickel.

Le filtrat et les eaux de lavage qui renferment le nickel occupent un volume d'environ 125 cm³. Si le poids de métal est de 4 à 5 mg, la solution renferme environ 5 10⁻⁴ ion par g par l. Rappelons qu'en présence d'une concentration N/50 du réactif, la précipitation sera complète dès pH 5,4. Or, après la séparation du cuivre, la concentration du réactif est faible : il est donc nécessaire d'ajouter une nouvelle quantité de réactif pour précipiter le nickel.

Mode opératoire. — Ajouter au filtrat 30-40 cm³ de salicylaldoxime M/10 puis de la soude 2 N goutte à goutte en suivant la neutralisation au papier de tournesol, par exemple; laisser reposer 2-3 heures et filtrer sur creuset en verre fritté de porosité 3 ou 4. Laver à l'eau distillée froide tant que le filtrat donne une coloration avec le fer ferrique. Sécher 1 heure à l'étuve à 105°. Le précipité renferme 17,74 0/0 de nickel.

Exemples :

	Poids du cuivre		Poids du nickel	
	Théorique	Trouvé	Théorique	Trouvé
I.....	5,69	5,72	24,76	24,85
II.....	30,86	30,47	24,76	24,82
III.....	6,69	5,72	4,95	4,93
IV.....	26,56	26,60	4,95	4,97

(1) CLARK, *The determination of Hydrogen Ions*, London, 1928 (3^e éd.). — (2) LANDOLT *Physikalisch-chemische Tabellen*. — (3) P. FRIOL et A. BORDI, *Ber*, 1931, 34, 2819. — (4) F. EPHRAÏM, *Ber*, 1930, 63, 1928, et *Ber*, 1931, 64, 1210. — (5) LUNDEN, *Zs phys. chem.*, 1906, 54, 532. — (6) LACH, *Ber.*, 1888, 16, 1782.

WILHELM REIF, *Mikrochemie*, 1931, 9, 424. — WILHELM REIF, *Z. anal. Chem.*, 1932, 88, 33-40. — S. ASTIN et H. L. RILEY, *J. Chem. Soc. London*, 1933, p. 814. — E. ASZARELLO et A. ACCARDO, *Ann. Chim. Applicata*, 1933, 23, 483-490. — ISHIRASHI-KISHI, *J. Chem. Soc. Japan*, 1934, 55, 1060-1067. — JULIUS GRANT, *Metal. Ind. London*, 1935, 46, 457-459. — F. ALTEN-WANDROWSKY et E. KNIPPENBERG, *Mikrochemie*, 1936, 36, 77-84. — D. N. FINKELSTEIN, *Chem. J. Ser. B. J. Angew. Chem.*, 1937, 16, 2123-2129. — H. L. RILEY, *J. Chem. Soc. London*, 1933, p. 895. — WILLIAM HOPKIN, *Organic Reagents for Metals*, London, 1934. — MARIAN CHAMEKRS, *Chemist-Analyst*, 1937, 36, 522. — L.-P. BIRFIELD et D.-E. HOWS, *Ind. Eng. Chem. Anal. Bd.*, 1939, 11, 251.

(Laboratoire de Chimie Analytique
de l'École de Physique et Chimie Industrielles.)

N°114. — Recherches sur la décomposition pyrogénée des humates alcalins et alcalino-terreux jusqu'à 600°; par G. BOUILLOUX (15.3.45).

La pyrogénéation des humates a été étudiée méthodiquement jusqu'à 600° par mesure de la proportion de carbonate formé aux dépens des groupes carboxylés salifiés de l'acide humique et aussi par l'examen des gaz dégagés au cours de l'opération.

Cette étude nous a révélé des anomalies non encore complètement expliquées, mais le phénomène, bien que plus complexe que dans le cas des acides humiques libres, a sensiblement la même allure quant à la coaduite des groupes carboxyles, tout au moins.

On admet, en général, que dans le processus naturel de la formation de la houille, la substance génératrice riche en acides humiques (charbons jeunes) se transforme en perdant la presque totalité de ses groupes CO_2H alors que les OH phénoliques subsistent en partie. Ces derniers sont, en effet, encore présents dans les charbons mûrs. Comme, d'autre part, le phénomène semble avoir eu lieu à une température plus élevée que l'ambiante ($t \leq 300^\circ$), l'action de la chaleur sur les acides humiques a fait l'objet de recherches pour reproduire le phénomène naturel.

C'est ainsi que Ubaldini et Simiramed (1) ont signalé un changement net à 300°-325°, ce qui fait penser que cette température marque un stade défini dans le processus naturel de carbonification. Par contre, Stadnikoff et ses collaborateurs (2) nient la possibilité de la formation de la houille par voie purement thermique, car la décarboxylation se poursuit encore à 375°. Les OH phénoliques plus stables résistent jusqu'à 350° alors que la décarboxylation commence dès 175°.

Or, si l'acide humique est le constituant fondamental des charbons jeunes, il ne faut pas oublier qu'une fraction importante de cet acide se trouve toujours à l'état d'humate de calcium (3). Il nous a donc paru intéressant d'étudier la pyrogénéation de ce sel. A titre comparatif nous avons également étudié les humates de sodium et de baryum. Les sels essais effectués jusqu'à maintenant dans cette voie avaient été faits dans des buts industriels (influence des ions métalliques sur les rendements en goudrons, semi-coke, etc.) (4).

Principe des mesures, appareils.

L'action de la chaleur sur un sel alcalino-terreux d'acide organique se traduit par la formation de carbonate alcalino-terreux, d'une part, et de produits organiques plus complexes, d'autre part (produits cétoniques, en général).

Les humates ne peuvent échapper à cette règle et il apparaît tout de suite que 2 CO_2H donneront naissance à une molécule de CO_3Ca . Le titrage du CO_3Ca formé nous donnera donc le taux de décarboxylation de la substance humique. Le titrage du CO_3Ca a été effectué au moyen d'un « calcimètre » spécialement construit.

Mode opératoire. — Des prises de 0,5 g de l'humate à étudier, tamisé à 1.600 mailles/cm², sont chauffées respectivement à 100°, 150°, 200°, 250°, etc., 600°. Pour cela, la prise d'essai est placée dans une cavité cylindrique percée dans un petit bloc de bronze. La cavité est taraudée intérieurement et l'on y visse un bouchon fileté, également en bronze, que l'on serre fortement, de façon à comprimer la matière. De cette façon, les gaz peuvent se dégager, car la masse se rétracte à chaud et l'accès de l'air est pratiquement nul. D'ailleurs, quand on opère à haute température, on réduit encore les chances d'oxydation en noyant le bloc dans du charbon de bois en poudre. On obtient des résultats tout à fait semblables quand on opère avec ce bloc très commode ou quand on chauffe l'humate dans la vapeur de mercure. On ne peut employer l'azote qui donnerait du cyanure à haute température (16). Un couple thermo-électrique est fixé au bloc et l'on chauffe rapidement dans un petit four électrique jusqu'à la température de régime que l'on maintient 2 heures. La conductibilité de la masse de bronze assure une répartition calorifique uniforme. Après refroidissement, le contenu du bloc est transvasé sans pertes dans la fiole du calcimètre. Ce dernier est d'un modèle très petit; le tube gradué en 1/10 de cm³ a une capacité de 20 cm³. La fiole et le tube abducteur sont très petits. Cela permet d'immerger complètement l'appareil, fiole et tube gradué dans une cuve à eau profonde. On agite la fiole sous l'eau et l'on peut ainsi opérer à température constante, ce qui assure une précision suffisante pour ces essais. L'appareil est étalonné comme à l'habitude avec des prises connues de CO_3Ca .

La distillation du sel s'est effectuée sur 0,5 g dans une microcornue en pyrex plongée dans un bloc de bronze semblable à ceux décrits ci-dessus. On recueille les gaz sur le mercure.

Préparation et caractères des acides humiques.

Deux acides humiques (A et B) ont été expérimentés. L'acide A a été extrait du brun de Cassel et l'acide B d'une terre de forêt riche en débris ligneux putréfiés. Dans les deux cas, l'extraction a été faite par une solution de soude à 1 0/0, saturée de sulfate de sodium. Le but de ce sel est de provoquer la floculation des colloïdes minéraux (argile, etc.) et d'obtenir un produit moins riche en cendres. On sépare en même temps des résines dont les savons sont peu solubles dans les solutions salines concentrées. Après filtration on précipite l'acide humique brut par ClH on filtre, lave et redissout dans une solution de fluorure de sodium à 1 0/0 pour l'acide A et dans CO_2Li à 0,5 0/0 pour l'acide B qui est peu soluble dans FNa . On a soin, dans ce cas, de prendre un volume de solution lithique calculé approximativement pour ne salifier que 30 à 40 0/0 de l'acidité humique, on évite ainsi de redissoudre des substances étrangères.

La solution à nouveau filtrée est précipitée par ClH et l'acide humique lavé et séché est épuisé à l'alcool pour séparer l'acide hymatomélanique ainsi qu'un peu de résine.

Caractère des acides humiques.

	Acidité (en mg de KOH par g.)					densité	pouvoir colorant compar.
	totale	carb.	phénol.	azote	soufre		
Acide humique A.....	483	257	226	1 0/0	traces	1,460	1,00
Acide humique B.....	493	254	239	2,2 0/0	traces	1,370	0,40

L'acidité totale a été déterminée par la méthode d'Ubal dini (5) (titrage à la potasse alcoolique). L'acidité carboxylique a été déterminée par notre méthode au nitrate de lithium déjà décrite (6) pour l'acide A. Cette méthode ne s'appliquant pas à l'acide B dont le sel de Li est trop soluble, on a effectué le titrage par la méthode classique qui consiste à faire agir l'acide humique sur une solution de $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Ca}$ tenant en suspension du CO_2Ca et en dosant le CO_2 libéré (7) (15).

Préparation et propriétés des humates.

On sait que les acides humiques naturels renferment des CO_2H et des OH phénoliques; ces corps peuvent donc donner deux sels selon que l'on salifie la totalité des hydrogènes acides, ou seulement les groupes CO_2H . Nous n'étudierons ici que les deuxièmes car ils sont les mieux définis et que les premiers ne se rencontrent jamais dans la nature, puisque les acides humiques y sont en excès.

On prépare habituellement ces sels au cours même du dosage de l'acidité carboxylique par divers procédés qui reposent en général sur l'action d'un sel alcalin ou alcalino terreux à acide faible, sur l'acide humique. Les CO_2H déplacent l'acide faible, alors que les OH phénoliques n'attaquent pas le sel. On a employé les carbonates, acétates, etc. (8, 9, 10, 11). L'accord n'est d'ailleurs pas toujours absolu entre les diverses méthodes.

Pour préparer des humates alcalins en quantités importantes, nous avons neutralisé l'acide humique par des carbonates. Par ce procédé, on est sûr de ne salifier que les CO_2H et l'on opère à chaud pour chasser le CO_2 . La difficulté est d'apprécier le virage, car la couleur foncée des solutions humiques interdit l'emploi de réactifs colorés. Nous avons tourné la difficulté de la façon suivante :

On a mis en suspension 100 g d'acide humique dans 2 l d'eau et on a ajouté une quantité de carbonate alcalin calculée d'après l'acidité pour être un peu supérieure à la quantité théorique. On agite alors jusqu'à dissolution et on évapore à sec 10 cm^3 de la solution. On pèse 0,5 g du résidu pulvérisé, que l'on essaie au calcimètre. D'après le volume de CO_2 dégagé, on peut calculer approximativement l'excès de carbonate alcalin présent. On ajoute alors une quantité d'acide humique un peu inférieure au chiffre théorique nécessaire pour neutraliser cet excès, et on recommence la mesure après dissolution, et ainsi de suite, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus que quelques dixièmes de cm^3 de CO_2 , et on calcule exactement la quantité d'acide humique à rajouter pour avoir un sel ne renfermant plus de carbonate alcalin en excès, ce que l'on vérifie une dernière fois au calcimètre. On arrive ainsi, par approximations successives, à neutraliser l'acidité carboxylique avec une grande précision, surtout si l'on opère sur une masse importante de matière. On évapore à sec à 110° pour avoir le sel solide. Les sels alcalino-terreux se préparent facilement par double décomposition entre le sel de Li et le chlorure correspondant dont on a bien vérifié la neutralité.

Caractères des humates.

Sel	Solubilité dans l'eau	Densité à 15°	Titre en métal	
			Calculé d'après l'indice d'acide	Trouvé
Humate de Li A....	en toutes proport.	1.529	3,12 0/0	3,17 0/0
Humate de Na A....	en toutes proport.	1.568	9,58 0/0	9,71 0/0
Humate de Ca A....	très faible	1.571	8,45 0/0	8,22 0/0
Humate de Ba A....	nulle	1.822	24,00 0/0	23,14 0/0
Humate de Li B....	en toutes proport.	1.429	3,09 0/0	3,14 0/0
Humate de Ca B....	notable	1.455	8,35 0/0	5,43 0/0

Les humates alcalins, surtout ceux de Li, se présentent en fragments noirs très durs et très brillants, dont l'aspect rappelle le vitrain. Ils sont beaucoup plus noirs, plus durs et plus brillants que les acides humiques générateurs, mais ils perdent ces caractères dès qu'ils renferment un excès de carbonate.

L'accord est bon entre les titres en métaux théoriques et trouvés pour les sels alcalins, ce qui confirme la validité des méthodes de titrage. Pour les alcalino-terreux, on a trouvé des chiffres un peu faibles, ce qui indique une légère hydrolyse. Cette hydrolyse est considérable dans le cas de l'humate B de Ca.

Le titre en métal a été déterminé volumétriquement pour les humates alcalins en dissolvant 2 g du sel dans 30 cm³ d'eau ajoutant 50 cm³ de SO₄H₂ N/5, chauffant quelque temps au bain-marie. On ajuste ensuite à 101,4 cm³ (1,4 cm³ représentent à très peu de chose près le volume de l'acide H précipité), on filtre et on titre en retour avec HOK N/5 un volume connu de la liqueur.

Pour les sels de Ca et Ba, on a d'abord brûlé par NO₃K fondu et repris par l'eau. Ba a été précipité et pesé à l'état de SO₄Ba et Ca, à l'état de CO₃Ca.

Pyrogénéation des humates. — Discussion des résultats.

On pourrait s'attendre à ce que le taux de carbonate formé au cours de la pyrogénéation croisse régulièrement avec la température et devienne constant quand tout le métal est carbonaté. Or, en fait, il n'en est rien (fig. 1). On constate que la carbonatation, sensible dès 200°, croît d'abord régulièrement et atteint un maximum vers 400°, puis elle décroît rapidement et est déjà très faible à 500° pour les humates alcalino-terreux. A 600° le sel de Na est encore carbonaté, mais le taux de CO₃Na, a beaucoup diminué. Le maximum est moins net avec l'humate de Ca B, mais néanmoins, la forme de la courbe est ébauchée.

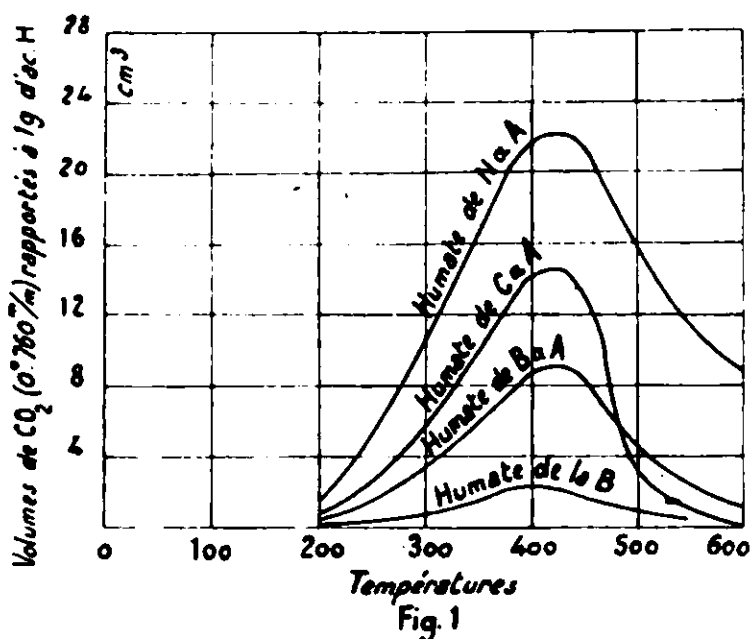


Fig. 1

Les maxima de carbonatation sont bien inférieurs à ce qu'exigerait la carbonatation totale; ainsi pour le sel de Na, elle correspond à environ 43 0/0 et pour le sel de Ca à 28 0/0 du chiffre théorique (soit 51,5 cm³ de CO₂ par g d'acide humique).

L'allure de la courbe suggère, *à priori*, l'existence de deux réactions antagonistes, l'une qui engendre le carbonate et l'autre qui le détruit.

Examen des gaz dégagés. — Les humates A de Ca et Na, soumis à la distillation sèche, nous ont donné un dégagement gazeux sensible à 220° et croissant régulièrement (fig. 2).

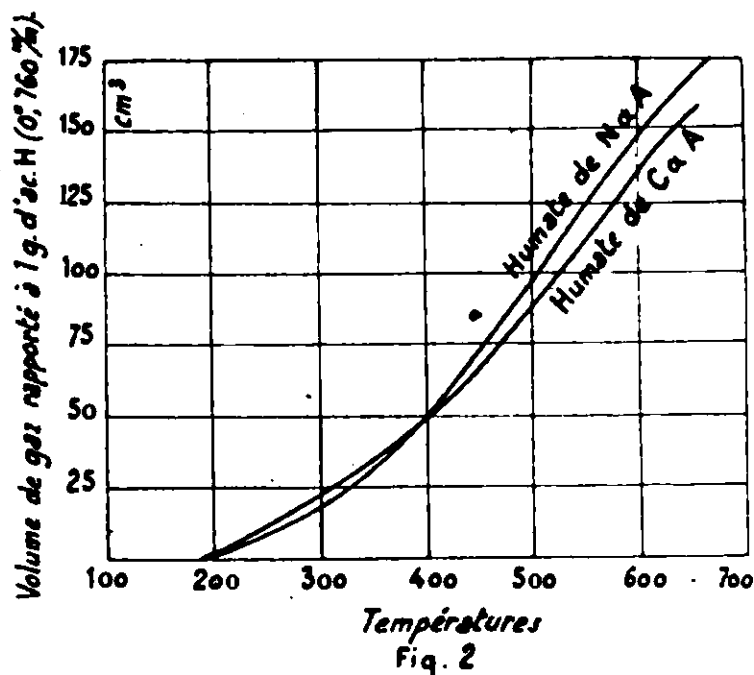
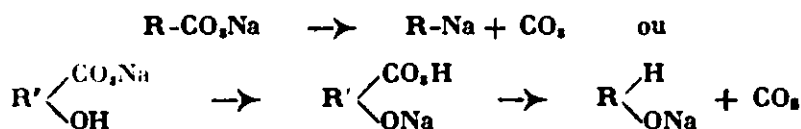


Fig. 2

L'analyse des gaz recueillis jusqu'à 420° (température voisine du maximum de carbonatation) montre qu'ils renferment respectivement 85 et 87 0/0 de CO₂ pour les humates de Ca et Na alors que les gaz recueillis entre 420° et 650° n'en renferment que 13 et 15 0/0 pour les mêmes sels, le reste étant constitué par de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène et des hydrocarbures gazeux. Il se dégage également de la vapeur d'eau dès le début et il n'apparaît que des traces de goudron.

On sait que les acides humiques libres à la pyrogénéation modérée ne dégagent que du CO₂ (1, 2, 12) parfois souillé d'un peu de CO (13). Le CO₂ provient uniquement des groupes CO₂H. Or ici, tous les carboxyles étant bloqués, on ne devrait pas observer ce dégagement. On est donc conduit à admettre que : soit que le métal reste fixé au complexe humique, soit qu'il se produise une auto-décomposition sous l'influence des hydrogènes actifs voisins (OH phénoliques, par exemple) :



On peut alors facilement, à l'aide des courbes de carbonatation et de dégagement gazeux, faire le bilan de l'humate décomposé, sachant que 1 g d'acide humique A doit dégager 103 cm³ de CO₂ pour se décarboxyler complètement. On trouve alors que le sel de Na est à peu près complètement décarboxylé à 420° alors qu'il reste encore 5 à 10 0/0 des carboxyles initialement présents dans le sel de Ca. Ces chiffres ne peuvent d'ailleurs être qu'approximatifs, car, comme dans le cas de la distillation de la houille, les résultats varient notablement avec les conditions de la pyrogénéation, et même d'un essai à l'autre. Toutefois, le maximum de formation du carbonate montre toujours une parfaite netteté.

Examen du résidu solide. — Si le mécanisme de la première réaction de pyrogénéation est assez net, il subsiste bien plus d'incertitude sur la seconde, celle qui détruit le carbonate formé d'abord jusque vers 400°.

Les résidus de la pyrogénéation à 500° ou 600° des sels de Ba et de Ca extraits à l'eau distillée, lui communiquant une réaction fortement alcaline. Il se forme donc de l'alcali caustique. Mais si l'on essaie de titrer cet alcali, on trouve un chiffre qui ne représente que quelques 0/0 de l'alcali total combiné initialement à l'acide humique.

En laissant macérer les résidus avec ClH à 50 0/0 pendant 24 heures dans le calcimètre, on observe un dégagement de CO₂, à peu près nul, alors que 40 à 60 0/0 du Ca, mais seulement 10 à 15 0/0 du Ba passent en solution. Il est à peu près impossible d'extraire la totalité du métal combiné, même par des traitements

plus violents. Le métal semble donc fixé d'une façon très stable encore indéterminée (physique ou chimique) et ce composé est sans doute à rapprocher du fait signalé déjà le siècle dernier (14) que les charbons préparés à basse température peuvent fixer les alcalis que l'on met à leur contact en donnant des combinaisons d'où l'on ne peut parfois récupérer l'alcali que par la combustion totale.

Quant au mécanisme de la destruction du carbonate initialement formé, on peut l'expliquer, soit par une nouvelle action des groupes actifs déplaçant le CO_2 (ce qui expliquerait dans une certaine mesure la présence de ce gaz dans les produits de distillation entre 420° et 650°) ou par une réduction du type :



Toutefois cette deuxième réaction semble assez peu admissible dans le cas de CO_2Ba et CO_2Na , très stables.

Sort des constituants secondaires. — L'azote donne parfois une trace de cyanure à 600° . Le soufre apparaît à l'état de sulfure à 300° et culmine sous cette forme vers 400° , puis il rétrograde à 500° et 600° .

Conclusion. — Le début de la pyrogénéation des humates suit donc la même loi que celle des acides humiques quant à la décarboxylation. Le phénomène est seulement compliqué par le fait que CO_2 apparaît sous deux formes en proportions variables (CO_2 libre et carbonate). La décomposition est sensible dès 200° . (Stadnikoff (2, 12) indique que CO_2 commence à se dégager des acides humiques à 175°) et elle n'est pas encore terminée pour l'humate de Ca à 420° . (Ubalini (5) indique que la décarboxylation de l'acide humique porte sur les $2/3$ des CO_2H à 350°). Si l'on considère la formation de la houille par voie purement thermique, à partir des humates, il faudrait envisager des températures de 420° à 500° . Resterait à savoir quel serait le sort des OH phénoliques après ces traitements. Le peu de réactivité des résidus et la difficulté d'en éloigner le métal, ne nous ont pas permis d'en effectuer le dosage.

On pourrait également penser qu'un temps très long permettrait d'opérer la transformation à température peu élevée. Le temps influe, en effet, pour les basses températures, mais assez peu, puisqu'il faut porter le temps de chauffage de 2 H à 72 H à 200° pour doubler le volume de CO_2 dégagé au calcimètre. Par contre, en raison de l'accélération des vitesses de réactions, il n'a plus d'influence à haute température et on obtient le même résultat à 500° en 20 minutes qu'en 2 heures. Dans tous les cas, le phénomène de décarboxylation semble continu et ne présente pas de phases caractéristiques que l'on pourrait rapprocher d'un stade de la carbonification naturelle.

(1) I. UBALINI et C. SINIRAMED, *Ann. Chim. applicata*, 1937, **27**, 94-102. — (2) G. STADNIKOFF, K. SAYSCHOFF et A. USCHAKOWA, *Brenn. chem.*, 1936, **17**, 381-384. — (3) AGDE et SCHUREMBERG, *Brenn. chem.*, 1942, **23**, 63. — (4) B. G. SIMEK et J. LUDMILA, *Zpravy Ustavu Vedecký Vyzkum Uhlí Praze*, 1935, **2**, 276-283 (Prague). — (5) I. UBALINI, *Brenn. chem.*, 1937, **18**, 273-279. — (6) G. BOUILLON, *Bull. Soc.*, 1944, **11**, 38-40. — (7) I. UBALINI et C. SINIRAMED, *Acqua e gas*, 1932, **21**, 98-105. — (8) E. V. RAKOVSKIIF et T. POLYAKOFF, *Khim. Tverdogo Topliva*, 1933, **4**, 129-136. — (9) FUCHS et HORN, *Brenn. chem.*, 1930, **11**, 372. — (10) G. STADNIKOFF, *Koll. Z.*, 1937, **20**, 60-68. — (11) T. A. KUKHARENKO, *Khim. Tverdogo Topliva*, 1937, **8**, 1064, 72. — (12) K. J. SAYSCHOFF, *Khim. Tverdogo Topliva*, 1936, **7**, 953-961. — (13) W. FRANCIS et R. V. WHEELER, *J. chem. soc.*, 1925, **127**, 2236-2245. — (14) BERTHELOT et JUNGFLEISCH, *Traité élémentaire de Chimie organique*, Paris, 1898, t. 1, p. 690. — (15) I. UBALINI, *Koll. Z.*, 1937, **21**, 182-190. — (16) Brevet anglais n° 262.802.

N° 115. — Viscosité des mélanges binaires (suite); par Raymond LAUTIE (21.3.45).

La racine carrée de la fluidité d'un mélange binaire normal ou mieux encore d'une solution aqueuse quelconque, en particulier d'électrolytes forts, varie linéairement avec la densité. Quand cette règle, plus précise que celle de Batschinski, est en défaut, on doit admettre qu'il se forme au moins un composé d'addition.

Règle de Batschinski. — Batschinski (1) relie linéairement au volume $U = 1/D$ la fluidité du corps pur très fluide (octane, benzène, acide acétique).

$$[1] \quad \eta = A \cdot (U - U_0)$$

J'ai étendu cette règle aux sels fondus, aux mélanges sensiblement normaux et surtout peu visqueux (2) (essences légères), le long d'une courbe d'isocomposition; à certains mélanges anormaux; aux huiles végétales et minérales à partir d'une température absolue $T = t + 273^\circ$, 15 suffisamment élevée (huile d'olive au-dessus de $+50^\circ$).

Avec le corps pur normal, la règle [1] devient d'autant moins correcte qu'on

approche du point de congélation ou que la viscosité s'élève plus rapidement. Pour plusieurs corps peu visqueux — octane, éthane dichloré, formiate de propyle, butyrate de méthyle, tétrachlorure de carbone, iodure de propyle, iodure d'isobutyle, thiophène, méthylpropylcétone, éthylbenzène, etc. — elle s'avère insuffisante au-dessous de (+ 20°), par conséquent, même dans un domaine où le liquide demeure normal et très fluide. Généralement, pour le corps pur, au-dessous du point d'ébullition normale, la courbe vraie des fluidités en fonction du volume, s'écarte de la droite de Batschinski quand la température décroît et que le volume tend vers le volume minimum vrai U_0 . Elle passe nettement au-dessus. Le volume limite réel du fluide ou covolume connu avec une approximation acceptable par extrapolation, par exemple à partir de la loi du diamètre rectiligne de Mathias ou de celle plus correcte de Young, est toujours de beaucoup inférieur à U_0 . Avec le pentane, la densité maxima admise est 0,8982. Celle déduite de [1] vaut 0,7510. La différence est grande. Pour $D = 0,7510$, la température n'est pas nulle mais voisine de (— 113°,6) et la fluidité diffère de 0 (environ 5 C. G. S.). A remarquer que la formule de Slotte, plus correcte :

$$[2] \quad \epsilon = K \cdot (T - A)^n$$

s'annule à (— 165°,5) quand en fait $D = 0,7990$ et $\rho = 0,8$ C. G. S. Donc ni [2], ni surtout [1] ne représentent la viscosité du fluide normal aux basses températures. En résumé, contrairement à l'opinion de Batschinski (1), *le covolume est toujours bien plus petit que le volume limite de la règle [1]* et la fluidité s'annule nettement plus bas que ne l'indique celle-ci. Cette constatation importante ne conduit pas à rejeter la règle de Batschinski, ni à ne plus considérer le produit ($M \cdot U_0$) de la masse moléculaire par le volume minimum, comme additif (1, 2 et 3). Elle montre seulement que la relation [1] à deux constantes par trop simple, ne peut être utilisée sans discernement et qu'on ne doit pas conclure à des polymérisations quand elle ne s'applique pas. Comme je l'ai déjà prouvé (4), seules des formules au moins à trois constantes représentent convenablement la fluidité dans un intervalle suffisant, surtout vers les basses températures ou pour les liquides visqueux.

D'autre part, la règle [1] s'applique à tous les mélanges normaux et à certains mélanges anormaux, *le long d'une courbe d'isocomposition*, dès qu'on dépasse une certaine température difficile à connaître *a priori*, même quand le liquide est fluide. Par exemple, avec l'huile d'olive, [1] ne devient correcte qu'au-dessus de (+ 50°). Au-dessous, la courbe vraie décroît moins vite que [1] et semble tendre asymptotiquement à l'axe des volumes, fait très général. On pourrait considérer la règle de Batschinski comme une règle limite vers laquelle tend la fluidité d'un liquide quelconque quand on élève suffisamment la température. Par contre, la règle d'additivité de ($M \cdot U_0$) ne convient pas aux corps purs quand ils sont très visqueux entre (0° et 20°), ou à gros poids moléculaire ($M > 250$, par exemple) et à des mélanges binaires à constituants chimiquement trop différents ou pas assez fluides. Au contraire, avec des constituants fluides (carbures d'hydrogène légers), j'ai à peu près, pour une droite d'isocomposition :

$$[3] \quad U_0 = U_{01} \times (U_{02} - U_{01}) \cdot x$$

avec la variable (x) représentant la fraction moléculaire du constituant (1) dans le mélange (1 + 2). A noter enfin l'additivité de ($M \cdot U_0$) pour le corps pur fluide bien que ce produit soit différent du covolume moléculaire.

Je ne perfectionne pas sensiblement (2) la règle de Batschinski en introduisant une troisième constante sous la forme de l'exposant (n) supérieur à l'unité et, par contre, je complique sérieusement les calculs :

$$[4] \quad \epsilon = a \cdot (U - U_0)^n$$

Pour l'octane, $n = 1,135$ et $U_0 = 1,2740$ contre $U_0 = 1,3024$ à partir de [1] et $U_0 = 1,0441$ à partir du diamètre de Young. L'amélioration très nette entre 0 et (+ 30°) ne se maintient pas au-dessous de (— 10°). Ces résultats sont généraux. Aussi je ne retiens pas [4] ni pour le corps pur, ni pour les mélanges. Parfois, j'utilise la formule suivante à trois constantes et d'un maniement mathématique plus simple que [4] :

$$[5] \quad \epsilon = \frac{a \cdot (U - U_0)}{C - U}$$

qui, pour l'octane, donne $a = 2057,1$; $c = 3,04462$; $U_0 = 1,2775$ (même ordre de grandeur qu'avec [4], annulant toujours trop tôt la fluidité, mais un peu plus précise que [1] entre (— 10°) et (+ 30°). Pas plus que [1] et que [4] on ne peut l'appliquer ni au corps pur très visqueux ou aux mélanges peu fluides. Cependant, [5] plus commode que [4], est préférable à [1], entre 0° et le point d'ébullition,

chaque fois qu'on recherchera une précision meilleure, tant avec le corps pur peu visqueux qu'avec les mélanges suffisamment fluides.

Règle de la densité d'isocomposition. — J'ai montré (2) que :

$$[6] \quad \rho = a \cdot (D_0 - D)^r$$

nettement supérieure à [1] surtout avec des corps assez peu fluides (normaux ou mélanges complexes le long d'une courbe d'isocomposition). Tant que la masse moléculaire du corps pur n'est pas trop élevée, le volume moléculaire déduit de [6] jouit de propriétés additives qui permettent d'étudier l'architecture de la molécule. Ce volume moléculaire est plus petit que celui de Batschinski et se rapproche assez du covolume classique, bien que lui étant toujours supérieur. Donc [6] ne convient pas aux très basses températures ou pour des corps purs trop visqueux mais sa supériorité sur [1], [4] et [5] est grande. Les mélanges la satisfont aussi, à composition constante, à partir d'une température impossible à déterminer *a priori* (inférieure à 0° pour les mélanges fluides; égale à (+ 20°) pour l'huile d'olive). Dans tous ces cas, [6] l'emporte nettement sur les précédentes.

Une simplification remarquable (2) et qui ne diminue pas beaucoup la précision au-dessus de 0° consiste à poser ($x = 0,5$) pour tous les liquides simples ou complexes :

$$[7] \quad \sqrt{\rho} = a \cdot (D^0 - D)$$

A composition constante, la racine carrée de la fluidité varie linéairement en fonction de la densité absolue. Comme cette dernière est à son tour du premier degré par rapport à la température, j'ai dans les conditions habituelles :

$$[8] \quad \sqrt{\rho} = a + b \cdot t$$

Je retrouve ainsi une relation que j'avais indiquée (5) en 1935. Elle n'est, en somme, qu'un cas particulier de celle de Slotte [2], dans laquelle je pose $x = 2$, ou dérive d'un trinôme du second degré simplifié. Elle devient utilisable dès que la fluidité dépasse 10 C. G. S.

Exemples. — a) Octane : $\sqrt{\rho} = 11,9134 + 0,083555 \cdot t$

b) Benzoate de benzyle : $\sqrt{\rho} = 2,1282 + 0,058705 \cdot t$

t	0°	5°	15°	20°	40°	60°	80°	100°	120°	140°
a { ρ calc.....	141,9	—	—	184,4	232,5	286,3	345,6	410,5	481,5	—
a { ρ expé.....	142,2	—	—	185,9	233,6	286,1	344,2	409,0	481,9	—
b { ρ calc.....	—	5,81	8,86	—	19,33	31,70	44,51	60,82	79,80	101,20
b { ρ expé.....	—	5,18	8,24	—	19,33	30,68	44,56	60,39	81,96	99,70

A remarquer que [8] pour l'octane s'annule à (— 142°5), ce qui est acceptable, et non pas vers (— 62°), comme l'exige la règle de Batschinski.

La règle [7], dite de la racine carrée à composition constante, s'applique aux corps purs normaux et à certains corps purs anormaux dès que la fluidité dépasse cinq C. G. S. Cependant des corps purs anormaux, de fluidité très supérieure à cinq, ne la suivent pas (acétone au-dessous de 0°; alcool éthylique au-dessous de + 40°), alors que l'huile d'olive lui obéit dès cette valeur. Mêmes constatations avec les mélanges. Dans ce dernier cas, D_0 est à peu près additif. Avec les mélanges binaires à isocomposition, j'ai, si les liquides ne sont pas trop visqueux ou trop dissemblables chimiquement :

$$[9] \quad D_0 = D_{01} + (D_{02} - D_{01})x$$

analogue à [3]. Quand [9] n'est plus applicable, [7] peut l'être encore avec précision. Autrement dit [9] est beaucoup moins général que [7].

Remarque n° 1. — L'espace libre ($U-U_0$) de [1] devrait être remplaçable par sa valeur tirée des équations d'état (2) en négligeant la pression devant la pression interne cinétique. J'arrive à :

$$[10] \quad \rho = a \cdot U^y \cdot T^x$$

Bien que nécessitant des calculs plus compliqués, cette formule complexe à trois constantes (a , x et y) est fréquemment inférieure à celle de Batschinski. Elle conduit même à des exposants *très différents* de la théorie si l'on veut qu'elle représente les résultats expérimentaux dans un intervalle suffisant.

Exemples : octane ($0 < t < +120^\circ$); $x = + 3,5460$ au lieu de (+ 2,0); $y = (- 0,8074)$ au lieu de (+ 1); acétylène dibromé ($0 < t < + 100^\circ$); $x = + 4,0210$ au lieu de (+ 2,0); $y = (- 3,0796)$ au lieu de (+ 1).

Le fait que [10] ne vaille pas [1], malgré l'introduction d'une constante supplémentaire, ne tient pas à ce que l'expression de la pression interne cinétique n'est pas très précise pour les états condensés; mais surtout à ce que la différence ($U-U_0$) ne représente que grossièrement l'espace libre offert aux molécules. Autrement dit, l'espace libre de l'équation d'état est trop différent de celui de Batschinski, parce que le volume limite de [1] n'est pas le covolume. Dans ces conditions, puisque (x) et (y) n'ont pas de valeur théorique, je pose simplement $y = 1$ et je calcule l'exposant (x). Avec cette simplification, j'arrive (2) à une formule commode et assez correcte. Pour les liquides fluides, (x) oscille assez peu autour de trois.

Remarque n° 2. — Pour perfectionner [1], j'ai essayé :

$$[11] \quad \varphi = a \cdot (U - U_0)U \quad \varphi \cdot D = a \cdot (U - U_0)$$

Exemples. — a) Pentane $\varphi = 867 \cdot (U - 1,2728) \cdot U$.

b) Octane $\varphi = 864 \cdot (U - 1,2858) \cdot U$.

t	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°	110°
a { $\varphi \cdot D$ calc..	228,49	248,44	269,50	291,44	vaporisé							
a { $\varphi \cdot D$ expé.	228,07	248,92	269,44	290,92								
b { $\varphi \cdot D$ calc..	102,8	116,8	130,6	144,8	159,7	175,0	191,0	207,2	224,4	242,2	260,6	280,5
b { $\varphi \cdot D$ expé.	102,8	116,9	130,5	145,1	160,3	175,7	191,5	207,8	224,6	242,0	259,7	279,6

Dans ces deux cas, comme dans le cas général, [11] surclasse [1]. Cependant elle ne vaut ni [5], ni [6], ni [7]. Pour le pentane, le volume limite de [11] devient 1,2858. Encore trop fort par rapport au covolume probable (1,1133) il en est plus proche que celui de Batschinski: 1,3331; mais moins que celui de [7]: 1,2083. Cette classification de la valeur des formules précédentes est toujours vérifiée dans ce même sens. L'exemple qui suit le prouve d'une autre façon. Une huile synthétique, mélange complexe de carbures saturés acycliques et cycliques, qui sera étudiée en détails ultérieurement, sert de moyen de comparaison à [1], [5], [7] et [11]. Sa fluidité varie de 1,589 (0°) à 19,55 (+ 90°). La règle de Batschinski marche au-dessus de + 70°. La règle [11] est satisfaisante quand on dépasse 60°. La règle [5] convient dès 50° tandis que la règle [7] est correcte à partir de 20° (fluidité voisine de cinq C. G. S.).

Remarque n° 3. — L'eau, liquide fortement associé au-dessous de (+ 50°) ne suit [1] et [7] qu'au-dessus de (+ 65°). Les deux formules sont équivalentes dans ce cas. Leurs écarts, toujours négatifs entre (— 10°) et (+ 65°), la droite théorique étant supérieure à la courbe vraie, sont en effet du même ordre de grandeur à chaque température. Ils ne sont pas dus à la fluidité qui reste élevée (55,80 à 0° et 182,16 à 50°) et qui correspond bien aux cas où [1] et [7] sont en général valables, mais aux anomalies de volume (maximum de densité). Par contre [8] est correcte de (+ 20°) à (+ 100°) et le polynôme réduit du troisième degré :

$$[13] \quad \varphi = A + B \cdot T^3$$

que j'ai donnée ici même (2) et (4) est satisfaisant de (— 5° à + 100°). Autrement dit, la fonction reliant la fluidité à la température, ne met pas en lumière pour l'eau les associations moléculaires.

En résumé, on ne connaît pas encore de relation générale entre la viscosité et la densité. Les formules proposées ne sont valables qu'à partir d'une certaine valeur de la fluidité ou plutôt de la température. Au-dessous, vers le point de vitrification, elles sont insuffisantes ou fausses. J'étais arrivé à de semblables conclusions pour les relations entre la fluidité et la température (4). Cependant ces dernières permettent d'aller plus loin, vers les grandes viscosités et l'état pâteux. Le problème ne sera résolu que par l'étude systématique de la fluidité des huiles, des sirops, des goudrons et enfin des liquides usuels aux basses températures, avec vérification de l'exactitude des lois de Poiseuille et de Stocke dans tous ces cas.

Fluidité des mélanges binaires. — Toutes les constantes des formules précédentes ne dépendent pas de la température mais de la composition du mélange. La meilleure représentation (5) des mélanges binaires est la fluidité considérée comme polynôme du troisième degré de la fraction moléculaire (x) variant de zéro à l'unité, T restant constant :

$$[14] \quad \begin{cases} \varphi = \varphi_1 + ax + bx^2 + cx^3 \\ \varphi_1 = \varphi_1 + a + b + c \end{cases}$$

qui se réduit au second degré dans des cas simples (liquides volatils semblables, carbures d'hydrogène légers). Je ne crois pas que le mélange binaire normal ou idéal simplifie beaucoup plus [14] et obéisse à l'additivité des fluidités. Dans des cas très nets où le mélange paraît normal, la courbe (ρ , x) est certes parfois assez voisine de la droite; mais l'écart reste cependant net. Le fait que la fluidité soit au moins du second degré en (x), n'implique pas qu'il se forme réellement un composé

d'addition même très peu stable. La densité absolue peut aussi se représenter par un polynôme du second ou du troisième degré. Il se peut que la densité du mélange idéal soit additive. Le plus souvent, la représentation de la densité nécessite un polynôme de degré inférieur ou au plus égal au degré du polynôme de la fluidité. Si (ρ, x) présente un maximum (ou un minimum), la courbe (D, x) peut ne pas l'avoir ou bien l'avoir pour une valeur différente de la variable. On admet (7) que le maximum de l'écart de la courbe d'une propriété physique à sa droite d'additivité détermine la constitution d'un composé d'addition dans le mélange binaire. Ceci est peut-être vrai pour certaines propriétés (densité). Encore faut-il se méfier. Pour cette même propriété, les courbes des écarts doivent donner un maximum pour la même valeur de la variable, à toutes températures. Dans le cas contraire, il y a au moins doute. Il est toujours plus prudent de faire appel aux courbes d'écart d'une ou plusieurs autres propriétés physiques très différentes qui doivent donner les maxima sensiblement pour la même abscisse. Un premier point à trancher est de savoir si le mélange idéal admet l'additivité de la propriété physique considérée. Pour la fluidité, il règne actuellement, selon moi, une sérieuse incertitude. La viscosité n'est certainement pas additive. La fluidité l'est à peu près et autant que la racine carrée de la viscosité. Il me semble que la meilleure additivité est donnée par la racine carrée de la fluidité [15]. L'exemple suivant sur le mélange : chlorobenzène, bromobenzène à 0° est significatif sur ce point. J'obtiens :

$$\begin{aligned} a) \rho &= 88,00 + 87,00 \cdot x \\ b) \sqrt{\eta} &= 9,8810 + 1,799 \cdot x \\ c) \sqrt{\eta} &= 0,1066 - 1,716 \cdot x \end{aligned}$$

Dans le tableau qui suit, les fluidités sont calculées à partir de ces trois relations.

x	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
ρ expé.....	88,00	91,80	94,72	98,88	101,72	105,85	109,08	112,76	116,79	120,87	125,00
ρ de (a)....	88,00	91,7	95,4	99,1	102,8	106,5	110,2	118,9	117,6	121,3	125,00
ρ de (b)....	88,00	91,41	94,88	98,42	102,1	105,69	109,41	118,21	117,07	121,0	125,00
ρ de (c)....	88,00	90,91	93,95	97,16	100,5	104,0	107,8	111,7	115,9	120,3	125,00

Le tableau des écarts Δ entre la fluidité expérimentale et la fluidité calculée par une des trois relations est encore plus démonstratif.

x	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
Δ de (a).. ρ	0	-0,40	-0,68	-0,77	-1,08	-1,15	-1,17	-1,14	-0,81	-0,43	0
Δ de (b).. ρ	0	-0,11	-0,16	-0,29	-0,88	-0,84	-0,88	-0,45	-0,28	-0,13	0
Δ de (c).. ρ	0	+0,89	+0,77	+1,17	+1,22	+1,85	+1,23	+1,06	+0,89	+0,57	0

Le maximum ou les minima se placent pour Δ (a) vers 0,6; pour Δ (b) vers 0,7; pour Δ (c) vers 0,5. Ils dépendent essentiellement de la relation d'additivité. Celle-ci est donc *primordiale* pour le calcul du composé d'addition. Suivant le choix fait, on aurait ici trois composés possibles nettement différents, alors qu'on n'est pas sûr qu'il s'en forme vraiment un seul car les deux constituants ont de très grandes analogies. Ces résultats se retrouvent plus nettement encore pour les mélanges binaires dont les constituants sont chimiquement dissemblables ou de poids moléculaires fort éloignés. Cependant la règle d'additivité de la racine carrée de la fluidité me paraît la plus correcte parmi celles actuellement proposées.

Dire que :

$$[16] \quad \sqrt{\eta} = \sqrt{\eta_1} + (\sqrt{\eta_2} - \sqrt{\eta_1})x$$

c'est dire aussi que :

$$[16] \quad \eta = \eta_1 + 2\sqrt{\eta_1}(\sqrt{\eta_2} - \sqrt{\eta_1})x + (\sqrt{\eta_2} - \sqrt{\eta_1})^2 x^2$$

donc que la fluidité du mélange binaire normal est du second degré de la concentration, analogue à [14] simplifiée ($c = 0$), aux coefficients près. Pour la densité D , l'additivité [17] :

$$[17] \quad D = D_1 + (D_2 - D_1)x$$

paraît plus probable que celle de même type pour la fluidité, sans qu'on puisse trancher définitivement, car divers mélanges binaires considérés actuellement comme normaux, ne la suivent pas rigoureusement et, au contraire, se rattachent plutôt à [18] :

$$[18] \quad \begin{aligned} D_1 &= D_1 + mx + nx_2 + px_3 \\ D_2 &= D_1 + m + n + p \end{aligned}$$

avec parfois la simplification importante $p = 0$. Cependant, dans le cas général, le composé d'addition ne pouvant pas être exclusivement de la forme trop particulière (Δ -B), correspondant à un maximum de l'écart pour $x = 1/2$, il faut adopter

le polynôme du troisième degré, comme pour la fluidité. De même qu'avec celle-ci (ou la viscosité), dès qu'on doit utiliser un degré supérieur au second pour représenter convenablement les faits dans toute l'étendue des concentrations, on peut conclure à la formation d'un composé d'addition. En général, même quand de nouveaux corps prennent naissance, le polynôme représentant la densité admet un degré moindre que celui de la fluidité pour une même précision, ou bien à degré égal arbitrairement choisi, la précision paraît meilleure avec la densité. Il faut retenir enfin que les dérivées extrêmes (pour $x = 0$ et $x = 1$) de la fluidité et de la densité sont finies et rarement nulles, excluant ainsi dans un développement limité les exposants fractionnaires de x inférieurs à l'unité.

Si l'on admet simultanément la loi d'additivité pour la fluidité et la densité, on a :

$$[19] \quad \varphi = \frac{\gamma_1 D_1 - \gamma_2 D_2}{D_1 - D_2} + \frac{(\gamma_1 - \gamma_2)}{D_1 - D_2} \cdot D$$

L'expérience ne confirme que très exceptionnellement la variation linéaire de la fluidité en fonction de la densité, même dans le cas du mélange normal. Pourtant si ces deux propriétés physiques sont à la fois du second degré et passent en même temps par un maximum (ou un minimum), [19] est vérifiée. Pour les faibles concentrations, à condition de ne pas relier les deux constantes A et B aux fluidités et aux densités des deux constituants, on vérifie convenablement [20] :

$$[20] \quad \varphi = A + B \cdot D$$

En effet, dans ces domaines extrêmes, simultanément la fluidité et la densité varient linéairement avec la concentration exprimée en poids par litre de solution (8). Si dans ces domaines restreints, la dérivée de la courbe (D, x) s'annule; il en est de même de la dérivée de la courbe (ρ, x) . L'insuffisance de [19] et de [20] conduit à étudier la courbe (ρ, D) dans le cas général. Elle est souvent une fonction du second degré en D. Quand elle est vérifiée sur toute l'étendue des concentrations, les dérivées de (D, x) et (ρ, x) s'annulent pour la même valeur de la concentration. Comme cas particulier, je trouve que la racine carrée de la fluidité est du premier degré en D. Ainsi la formule [7] s'étend aux mélanges binaires fluides à la fois sur une courbe d'iso-composition et sur une isotherme. Comme [19], elle n'exige que la connaissance des constantes des deux corps purs. La courbe (ρ, U) n'est pas une droite. Ceci tient à ce que dans la relation de Batschinski [1], le coefficient (A) et le volume limite U_0 dépendent tous deux de (x) . Je pose dans le cas général :

$$\begin{cases} A = A_0 x_1 + A_1 (1-x_1) + A_2 x (1-x) \\ U - U_0 = \Delta U_0 x_1 + \Delta U_1 (1-x_1) + B \cdot x (1-x) \end{cases}$$

conduisant à un polynôme en x au moins du second degré et au plus du quatrième. Les constantes A_0 et B ne sont pas calculables *a priori*. Cependant, dans quelques cas, j'ai : $A_0 = 2 \sqrt{A_1} \sqrt{\Delta U_1}$ et $B = 2 \Delta U_1 / \Delta U_0$. On peut dire aussi que la fluidité est au moins du second degré en U et au plus du quatrième. Dans ce cas, comme dans le précédent, la formule n'est pas toujours calculable à partir des seules données des corps purs. Au moins une détermination expérimentale supplémentaire paraît nécessaire. On utilise, par exemple, la densité et la fluidité relatives à la concentration $x = 1/2$. Il est curieux que :

$$[21] \quad \varphi = \frac{a + b U}{c + U} = \frac{A + B \cdot D}{C + D}$$

soit plus commode et presque aussi correcte dans les cas habituels. Elle surclasse [20].

Fluidité des solutions diluées. — Le problème se simplifie si l'on néglige le domaine des fortes concentrations. Alors fluidité et densité sont bien au plus du troisième degré en (x) ou plus exactement en poids par litre de solution. Les constantes autres que celles du solvant pur peuvent ne pas intervenir et l'on aborde le cas des solides dissous. Dans ces conditions, la fluidité varie comme la densité ou mieux comme le volume spécifique, tant que les dilutions restent grandes. Un seul couple de données expérimentales suffit pour calculer le coefficient angulaire. J'améliore la précision et j'atteins les concentrations moyennes en admettant que la fluidité est un polynôme du second degré en D ou mieux en U. Ici deux couples de données sont nécessaires. Cependant, j'ai un résultat presque aussi bon, et en n'utilisant qu'un seul couple de données, si je pose que la racine carrée de la fluidité est du premier degré en D. L'exemple des solutions aqueuses de glycérine dans l'eau, à 20°, confirme ces affirmations :

$$\begin{aligned} a) \quad \varphi &= 1097,72 - 1.000 D \\ b) \quad \sqrt{\varphi} &= 10,10 \cdot U - 912,316 \\ c) \quad \sqrt{\varphi} &= 61,978 - 52,096 \cdot D \\ d) \quad \varphi &= \frac{1 - 0,8613 \cdot D}{D \cdot (0,53/1)} - 0,413 \quad (\text{à } 25^\circ) \end{aligned}$$

Les trois premières fonctions sont calculées pour 00/0 et 100/0, la quatrième pour 5 0/0 et 10 0/0. A partir de ces relations, comparons la fluidité calculée à 20° d'une solution de glycérine à 30 0/0 à celle trouvée expérimentalement $\rho = 39,98$ C. G. S. La fonction (a), convenable jusqu'à 10 0/0, conduit à $\rho = 25,0$ trop faible. La fonction (b), excellente jusqu'à 10 0/0, donne 29,23, en légère amélioration sur la précédente. La fonction (c), satisfaisante jusqu'à 20 0/0, fournit 37,15, c'est-à-dire presque la valeur expérimentale. La fonction (d) donne 39,84. Elle est un peu supérieure à (c) mais exige trois constantes au lieu de deux. Cette classification de la précision des formules proposées est rarement en défaut. A noter que pour le solvant eau, les intervalles de validité sont toujours plus grands qu'avec les autres solvants.

Cas des électrolytes. — Les électrolytes forts en solution aqueuse diluée suivent aussi les règles ci-dessus; mais la règle de la racine carrée de la fluidité s'avère encore générale et une des plus précise surtout si l'on remarque qu'elle n'utilise que deux constantes. L'exemple d'une solution aqueuse de potasse pure à 20° le démontre nettement.

$$\sqrt{\rho} = 21,11 - 11,16.D$$

C	0	1	2	3	4	5	6	7	8
D expé.....	0,9982	1,0459	1,0905	1,1334	1,1746	1,2145	1,2530	1,2904	1,3264
ρ expé.....	99,50	90,07	80,68	71,70	63,41	55,39	48,07	42,00	36,11
ρ calc.....	99,50	89,17	80,0	71,6	64,0	57,1	50,8	45,1	39,8

La concentration (c) exprime le nombre de mol/g par l de solution à 20°. La densité est mesurée à 1/10000 près. Pour la fluidité, la seconde décimale est correcte à $\pm$ cinq unités près.

On voit que même pour des concentrations élevées, à plus de 20 0/0 en poids, la relation est suffisante. En pratique, sauf des cas spéciaux, on ne dépassera pas le 10 0/0 en poids, ou la normalité. Il faut faire la remarque suivante : les solutions aqueuses d'électrolytes, pour des dilutions supérieures à cinq fois la normalité, suivent tout aussi bien [20] que [7]. La fluidité varie comme la densité [20] et [22] :

$$[22] \quad \rho = \rho_0 + K(D - D_0)$$

Le coefficient (K), en général négatif, dépend de la température et de la nature du solvé.

Remarque n° 4. — Comme pour la densité, on peut douter de l'additivité absolue des volumes du mélange binaire liquide. A température constante, mélangeons (x) molécules du gaz n° 1 à (y) molécules du gaz n° 2, pour obtenir une seule phase gazeuse de (z) molécules, les deux volumes initiaux et le volume final étant les mêmes. Le rapport de la pression finale totale P à la somme des pressions par-

tielles P₁ et P₂ des constituants varie avec le volume commun. Il tend vers $\frac{z}{x+y}$ quand ce dernier tend vers l'infini, donc vers l'unité s'il n'y a pas réaction chimique. Pour ces mêmes gaz, mais considérés à la même pression, le rapport du volume total V du mélange à la somme des volumes initiaux V₁ et V₂ des constituants

tend aussi vers $\frac{z}{x+y}$ quand la pression commune P tend vers zéro, donc vers l'unité s'il n'y a pas réaction chimique. Les deux rapports précédents ont même valeur limite. Dans le cas général, même à grande dilution, la pression totale ne vaut pas exactement la somme des pressions partielles, contrairement à la première loi de Dalton. Aux faibles pressions, le rapport des pressions varie linéairement avec la pression totale. Pour les trois gaz dilués, j'ai simultanément, avec un volume total V et des volumes partiels V₁ et V₂ :

$$\begin{cases} PV_1 = x RT + x.A_1P + x.B_1P^2 \\ PV_2 = y RT + y.A_2P + y.B_2P^2 \\ PV = z RT + z.AP + z.BP^2 \end{cases}$$

valables, au-dessus des températures critiques, jusque vers six atmosphères et parfois plus. Ces conditions remplies, on voit que le rapport volumétrique tend bien vers $\frac{z}{x+y}$ et qu'à priori, aux grandes dilutions et sauf d'exceptionnelles valeurs de la température, il varie linéairement avec la pression commune P. La seconde loi de Dalton (additivité des volumes) ne peut être satisfaite que si simultanément et indépendamment de la pression :

$$z = x + y; \quad (x + y)A = xA_1 + yA_2; \quad (x + y)B = xB_1 + yB_2$$

La première condition est réalisée quand il n'y a pas réaction chimique, et vérifiée par l'étude expérimentale des trois équations d'état précédentes. Les

deux autres conditions ne paraissent possibles qu'avec des constituants gazeux voisins soit chimiquement, soit physiquement. Si pour les mélanges gazeux qui sont les cas les plus favorables et où les actions intermoléculaires sont faibles, la loi simple d'additivité n'est pas correcte à coup sûr, il y a, dans le cas des mélanges liquides où les forces intermoléculaires jouent un rôle de première importance, de fortes présomptions pour qu'elle soit moins certaine encore. Pratiquement, la seconde loi de Dalton est nettement plus approchée que la première, surtout au-dessous d'une atmosphère où la seconde condition et *a fortiori* la troisième n'interviennent presque pas devant les grandes valeurs des volumes :

$$V = V_1 + V_2 + [(x + y)A - xA_1 - yA_2] + [(x + y)B - xB_1 - yB_2] \cdot P.$$

Remarque n° 5. — A la fois, pour le corps pur normal, pour le mélange binaire normal sur une courbe d'isocomposition et sur une courbe isotherme, et pour les solutions diluées, j'accrois la précision et l'étendue du domaine de validité, en remplaçant la formule [7] de la racine carrée par [6], ce qui exige un couple de données expérimentales supplémentaire : résultat conforme (6) à celui de la discussion de [14]. L'exposant (x), dans tous les cas, est supérieur à un, souvent voisin de deux, rarement supérieur à trois. S'il atteint des valeurs anormales, on doit conclure à des polymérisations ou à la formation de composés d'addition. L'inverse n'est pas forcément vrai.

Conclusions. — Dès qu'un liquide pur et un mélange à composition constante, sensiblement normaux, admettent une fluidité supérieure à cinq C. G. S., la racine carrée de cette dernière varie linéairement en fonction de la densité. Des liquides anormaux purs ou complexes peuvent encore suivre cette règle. Par contre, si elle ne se vérifie pas, il y a de grandes chances pour qu'il se fasse de fortes polymérisations, surtout sensibles vers les basses températures. Dans ce domaine, bien avant la vitrification, elle est en défaut même pour les corps purs qui passent pour simples et normaux dans les conditions habituelles, sans qu'on doive incriminer des erreurs de mesure. Cependant, il serait bon, pour tous les liquides, dès qu'ils deviennent pâteux (grandes viscosités, basses températures) de vérifier si les nombres trouvés ont vraiment un sens, autrement dit si les lois de Poiseuille ou de Stokes, suivant les appareils utilisés, restent correctes dans ces cas extrêmes d'un haut intérêt, à la fois pratique et théorique, par exemple pour la tenue des lubrifiants et la constitution moléculaire.

A température constante, le mélange binaire suffisamment fluide (fluidité supérieure à dix C. G. S.) et normal suit sensiblement la règle de la racine carrée de la fluidité. Elle est encore satisfaisante par certains mélanges binaires anormaux. Sa vérification ne prouve donc pas la normalité d'un mélange. Par contre, sa mise en défaut nette plaide en faveur d'une anomalie. Si l'on ne calcule pas son coefficient angulaire à partir des fluidités et des densités des deux constituants purs, mais si on le détermine directement en partant d'un couple de données expérimentales dans les domaines dilués, elle s'applique à tous les mélanges binaires, en particulier aux solutions aqueuses d'électrolytes et ce, tant que les concentrations restent faibles (moins de 10 0/0 en poids environ). Dans ce dernier cas très important et pratiquement dans ce même domaine, on vérifie plus simplement et avec une bonne précision, que la fluidité varie comme la densité.

(1) BATSCHINSKI, *Zeit. fur. phys. chim.*, 1914, 84, 643. — (2) R. LAUTIZ, *B. S. C.*, 1944, 11, 16L — (3) R. LAUTIZ, *B. S. C.*, 1940, 7, 690. — (4) R. LAUTIZ, *B. S. C.*, 1945. — (5) R. LAUTIZ, *B. S. C.*, 1985, 2, 1467. — (6) R. LAUTIZ, *B. S. C.*, 1945. — (7) DOLEZALEK, *Zeit. fur. phys. Chim.*, 1908, 64, 727.

N° 116. — Sur le dosage du chlore actif dans les solutions de chlorite de sodium, l'eau de Javel et les mélanges de ces deux agents de blanchiment; par M. CHÈNE et C. DEISSENBERG (26.3.45).

Le chlorite de sodium est un produit industriel nouveau qui sera utilisé avec avantage dans le blanchiment. Les auteurs étudient les méthodes de dosage volumétrique du chlorite et des mélanges chlorite-eau de Javel, ils précisent les conditions de ces titrages, convenant pour les laboratoires techniques.

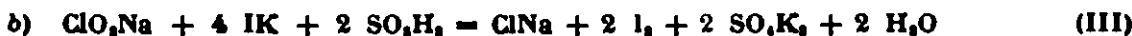
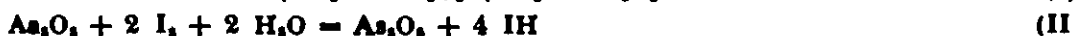
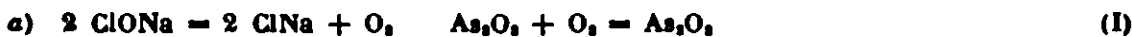
Le chlorite de sodium a été introduit assez récemment dans la pratique industrielle, aux États-Unis, à la suite de travaux de Taylor, White, Vincent et Cunningham (1). Il est employé à la délignification des végétaux et au blanchiment des fibres naturelles ou artificielles. C'est un produit de choix pour traiter les celluloses, il intervient comme un oxydant très doux capable d'attaquer sélectivement les constituants non celluloriques en ménageant remarquablement les fibres. Son action paraît due essentiellement au bioxyde de chlore qu'il libère en milieu

acide, du moins en l'absence des matières organiques. Le peroxyde de chlore apparaît aussi lorsqu'on fait réagir, dans certaines conditions, le chlorite sur l'hypochlorite et l'emploi des deux agents présente des avantages pour le blanchiment de diverses pâtes à papier.

Ayant à titrer des mélanges de chlorite et d'eau de Javel, par un procédé susceptible d'être utilisé facilement dans les laboratoires industriels, nous avons appliqué la méthode volumétrique de Bray (2) et la variante de Clarens (3). Nous avons observé que pour obtenir des résultats concordants il faut respecter strictement diverses conditions, dont certaines avaient été minutieusement indiquées par Bray et précisées encore par Foerster et Dolch (4). Il nous paraît intéressant de donner les résultats de plusieurs séries de mesures que nous avons effectuées et les observations que nous avons pu faire, tant pour préciser la conduite de ce dosage délicat que pour apporter une contribution à l'étude des conditions de stabilité de mélanges chlorite-hypochlorite.

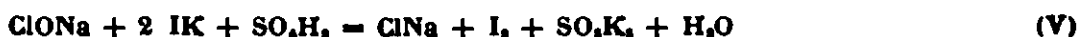
Rappelons que la méthode de Bray repose sur les bases suivantes: en milieu alcalin le chlorite est sans action sur l'acide arsénieux et l'hypochlorite réagit seul; en milieu acide le chlorite libère quantitativement l'iode de l'iodure de potassium. Pour titrer, selon Bray, un mélange des deux corps, on le traite par un excès de liqueur arsénieuse et on détermine par un dosage en retour la quantité d'anhydride arsénieux non oxydée par l'hypochlorite, puis, ajoutant de l'iodure de potassium et passant en milieu acide, on dose le chlorite par l'iode libéré.

Les équations suivantes rendent compte des réactions successives:



Il est commode d'exprimer le chlorite, comme l'hypochlorite, en « chlore actif », poids du métalloïde qui libérerait la même quantité d'oxygène que l'agent de blanchiment.

Clarens, pour doser les chlorites qui peuvent se former transitoirement pendant la transformation des hypochlorites alcalins en chlorates, a opéré de la façon suivante: l'hypochlorite est titré sur une portion du mélange comme il vient d'être indiqué, puis, sur une autre portion, c'est l'ensemble chlorite + hypochlorite qui est titré par iodométrie en milieu acide. Pour ce second dosage, à la réaction (III) donnée par le chlorite s'ajoute la réaction:



Nous dosons des mélanges de solutions étendues de chlorite de d'eau de Javel diluées, la teneur en chlore actif de chacun des constituants étant préalablement déterminée. En solution concentrées, les résultats des dosages ne sont pas constants, le chlorite et l'hypochlorite réagissant rapidement pour donner soit du bioxyde de chlore soit du chlorate. Il convient de faire les titrages sur des solutions renfermant quelques grammes de chlore actif par litre; les mesures sont effectuées le plus rapidement possible à l'abri d'une lumière trop vive.

Nous employons les solutions suivantes:

1° Solution de chlorite à 2,698 g de chlore actif par litre, préparée en dissolvant l'hydrate cristallisé $\text{ClO}_2\text{Na} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

Eau de Javel diluée à 0,824 g de chlore actif par litre.

Conservées à l'abri de la lumière et au-dessous de 20° C, ces solutions sont mélangées au moment du dosage;

2° Liqueur de Penot à 4,948 de As_2O_3 par litre, elle est préparée en dissolvant l'anhydride arsénieux dans la plus petite quantité possible de soude caustique et en neutralisant par l'acide sulfurique, puis en ajoutant 20 g par litre de bicarbonate de soude, exempt de carbonate, en vue du dosage iodométrique en retour.

Solution d'iode N/10; 1 cm³ correspond à 3,55 mg de chlore actif. Même maintenue à l'obscurité et à froid, la solution s'affaiblit; on la vérifie avant chaque série de dosages.

Solution d'hyposulfite de soude N/10, préparée, avec de l'eau distillée exempte de sels métalliques, au moins une semaine avant le titrage et vérifiée.

Iodure de potassium à 33 g par litre.

Acide sulfurique 2 N environ.

Les tableaux suivants rendent compte de quelques-unes des mesures que nous avons effectuées, chaque dosage ayant été répété plusieurs fois et les résultats, donnés à 0,05 cm³ près, étant la moyenne de détermination dont la concordance sera signalée.

1^{re} série de dosages :

Chlore actif de l'eau de Javel. Il s'agit ici d'une eau de Javel fraîchement préparée et récemment diluée, accusant la même teneur en chlore actif par la méthode de Penot et par iodométrie, donc exempte de chlorite.

N° des dosages	Eau de Javel cm ³	Chlorite cm ³	Liquueur de Penot cm ³	Temps d'arrêt minutes	Iode cm ³	Différence	Concordance des résultats
1	25	0	20	nul	14,25	5,75	défectueuse
2	25	0	20	1	14,20	5,80	excellente
3	25	0	20	2	14,20	5,80	—
4	25	0	20	5	14,20	5,80	—
5	25	25	20	2	14,20	5,80	—
6	25	25	20	5	14,20	5,80	—

L'addition de la liqueur de Penot doit se faire d'un seul coup, comme l'ont montré Foerster et Delch, de façon à éviter la mise en liberté d'acide hypochloreux, cet acide réagissant rapidement avec le chlorite pour donner du bioxyde de chlore.

Nos résultats montrent que les réactions (I) ne sont pas instantanées, il convient pour doser l'eau de Javel, dans ces conditions, d'attendre deux minutes avant le titrage en retour.

L'introduction du chlorite ne modifie pas les résultats.

On voit que, en milieu alcalin et aux concentrations que nous utilisons pour les dosages, le chlorite et l'hypochlorite ne réagissent pas en quantités mesurables pendant les quelques minutes nécessaires pour effectuer correctement ce dosage.

2^e série de dosages :

Dosage arsénométrique de l'eau de Javel suivi du dosage iodométrique de chlorite.

N° des dosages	Javel cm ³	Chlorite cm ³	Penot cm ³	Temps d'arrêt	Iode cm ³	Différence	IK cm ³	SO ₂ cm ³	Temps d'arrêt	Hypo-sul-fite cm ³	Concordance des résultats
7	0	25	0	—	—	—	25	5	3	19,0	excellente
8	25	0	0	—	—	—	25	5	3	5,8	—
9	25	25	20	2	14,2	5,8	25	5	1	18,95	défectueuse
10	25	25	20	2	14,2	5,8	25	5	8	19,0	excellente
11	50	25	20	2	8,4	11,6	25	5	3	19,0	—
12	75	25	20	2	2,6	17,4	25	5	3	19,0	—
13	75	25	20	2	2,6	17,4	25	10	3	19,0	—
14	75	25	20	2	2,6	17,4	25	20	3	19,0	—
15	250	25	60	2	2,0	58,0	25	25	3	19,0	bonne

Pour le second dosage, nous avons suivi à la lettre les prescriptions de Bray et notamment celle d'attendre 3 minutes entre l'addition d'acide sulfurique et le dosage de l'iode libéré par le chlorite; cet arrêt est nécessaire car la réaction entre le chlorite et l'iodure de potassium (équation III) n'est pas instantanée, il se formerait transitoirement des composés oxygénés de l'iode capables de transformer l'hyposulfite en sulfate.

On vérifie que ce temps est convenable, ainsi que les quantités des réactifs indiquées par le tableau; celle d'acide sulfurique peut être augmentée sans inconvénients. Moyennant ces précautions, on trouve exactement la quantité de chlore actif de chacun des constituants du mélange, quelles que soient leurs proportions.

Nous avons fait bien d'autres mesures que celles rapportées ici pour nous assurer de ces résultats; on pourrait craindre en effet que la réaction II, qui n'est complète qu'en milieu alcalin, tende, lorsqu'on passe en milieu acide, à se produire en sens inverse, avec mise en liberté d'iode qui fausserait le dosage du chlorite. Il faut admettre que, dans les conditions où on se trouve, la réaction du chlorite sur l'iodure de potassium, pourtant non instantanée, est plus rapide que celle de l'acide iodhydrique sur l'acide arsénique, l'iode libéré par le chlorite pouvant intervenir pour s'opposer à la réaction entre IH et As₂O₃.

3^e série de dosages :

Dosage iodométrique en milieu acide, selon Clarens.

Comme l'auteur n'indique aucune précaution autre que celle d'effectuer le plus rapidement possible le dosage, nous avons opéré dans les conditions indiquées pour la méthode de Bray et en tenant compte des remarques que nous avons précédemment signalées.

N° de dosage	Javel cm ³	Chlorite cm ³	IK cm ³	SO ₂ H ₂ cm ³	Temps d'arrêt minutes	Hypo-sulfite cm ³	Concordance des résultats
16	25	25	25	5	1	24,75	défectueuse
17	25	25	25	5	3	24,80	excellente
18	25	25	25	5	10	24,80	—
19	25	25	25	5	20	24,75	médiocre

Les résultats sont corrects à condition de respecter le temps d'arrêt de 3 minutes avant le titrage à l'hypo-sulfite; des temps trop longs conduisent à des pertes d'iode.

On peut attirer l'attention sur le fait que les mélanges chlorite, hypochlorite et iodure de potassium peuvent rester plus de 10 minutes en milieu nettement acide sans que les résultats soient modifiés. Si le chlorite et l'hypochlorite réagissaient avec mise en liberté de bioxyde de chlore, ou formation de chlorate, il n'en il n'en serait pas ainsi.

Il faut donc encore admettre que, dans les conditions où nous opérons, les réactions possibles entre le chlorite et l'hypochlorite sont plus lentes que les réactions de chacun de ces corps avec l'iodure de potassium.

Les résultats sont complètement changés si l'on ajoute l'acide sulfurique avant l'iodure de potassium.

N° de dosage	Javel cm ³	Chlorite cm ³	SO ₂ H ₂ cm ³	Temps d'arrêt minutes	IK cm ³	Hypo-sulfite cm ³	Concordance des résultats
20	25	25	5	3	25	22,0	défectueuse
21	25	25	5	10	25	21,1	très défectueuse

Les résultats sont discordants et trop faibles, on observe des pertes importantes de bioxyde de chlore, reconnaissable à son odeur au-dessus des mélanges, qui jaunissent.

Dosages effectués avec une eau de Javel qui contenait initialement du chlorite.

Nous avons fait plusieurs séries de mesures avec une eau de Javel, qui nous avait donné quelques difficultés pour les dosages. Les résultats suivants montrent que ce produit renfermait des quantités notables de chlorite, d'ailleurs variables avec le temps.

Avant le dosage nous avons amené cette eau de Javel à titrer, par la méthode de Penot, 0,824 g de chlore actif comme dans des essais précédents. Voici les résultats donnés par la méthode de Bray :

N° des dosages	Javel cm ³	Chlorite cm ³	Penot cm ³	Temps d'arrêt	Iode cm ³	Différence	IK cm ³	SO ₂ H ₂ cm ³	Temps d'arrêt	Hypo-sulfite cm ³	Concordance des résultats
3 bis	25	0	20	2	14,2	5,8	—	—	—	—	excellente
8 bis	25	0	0	—	—	—	25	5	3	7,85	bonne
7 bis	0	25	0	—	—	—	25	5	3	19,0	excellente
22	10	25	20	2	17,7	2,3	25	5	3	19,85	passable
10 bis	25	25	20	2	14,2	5,8	25	5	3	21,05	—
11 bis	50	25	20	2	8,4	11,6	25	5	3	23,10	—
12 bis	75	25	20	2	2,6	17,4	25	5	3	25,10	—
23	90	25	25	2	4,1	20,9	25	5	3	26,25	—

Les dosages de l'hypochlorite par arsénométrie sont constants; les teneurs en chlore actif sont plus faibles que celles obtenues par iodométrie. Les différences se retrouvent en présence du chlorite ajouté, mais la concordance des mesures est moins bonne dans ce mélange en voie d'évolution. L'extrait de Javel renfermait initialement 26 0/0 de son chlore actif à l'état de chlorite.

Le même produit qui, au lieu d'être dilué au moment de l'emploi, avait été étendu de trois fois son volume d'eau 6 mois avant le dosage, accuse des quantités de chlorite plus faibles; elles vont en décroissant avec le temps.

Les séries suivantes, des mesures ont été effectuées sur des liqueurs préparées pour des blanchiments avec le produit dilué depuis 6 mois.

N° des dosages	Javel cm ³	Chlorite cm ³	IK cm ³	SO ₂ H ₂ cm ³	Temps d'arrêt minutes	Hypo-sulfite cm ³	Concordance des résultats
8 ter	25	0	25	5	3	7,4	bonne
7 bis	0	25	25	5	3	19,0	excellente
17 bis	25	25	25	5	3	26,4	passable
24	50	25	25	5	3	33,85	—
25	75	25	25	5	3	41,2	—

La quantité de chlorite dans l'extrait de Javel n'est plus que les trois quarts de celle que nous avons trouvée précédemment.

Trois mois après, cette quantité a considérablement diminué.

N° des dosages	Javel cm ³	Chlorite cm ³	Penot cm ³	Temps d'arrêt minutes	Iode cm ³	Différence	IK cm ³	SO ₂ cm ³	Temps d'arrêt minutes	Hyposulfite cm ³	Concordance des résultats
7 bis	0	25	0	—	—	—	25	5	3	19,0	excellente
10 ter	25	25	20	2	14,2	5,8	25	5	3	19,4	passable
11 ter	50	25	20	2	8,4	11,6	25	5	3	19,8	—
12 ter	75	25	20	2	2,6	17,4	25	5	8	20,2	—

Les concordances des dosages sont moins bonnes dans tous les systèmes en voie d'évolution. Ces observations confirment les remarques de Clarens (5) concernant les transformations des solutions d'hypochlorite.

Conclusions. — On dose correctement par volumétrie les mélanges de chlorite et d'eau de Javel en opérant sur des solutions très diluées et en tenant compte du temps nécessaire pour que les réactions sur lesquelles reposent les dosages soient complètes.

Dans les conditions que nous avons précisées, l'hypochlorite en milieu alcalin en présence d'anhydride arsénieux, le chlorite et l'hypochlorite en milieu acide en présence de l'iodure de potassium sont détruits cependant assez rapidement avant qu'ils n'aient pas le temps de réagir l'un sur l'autre.

Le chlorite qui peut se former au cours des transformations spontanées de l'eau de Javel peut être dosé par les mêmes méthodes, lorsqu'on ne peut recourir à une méthode potentiométrique (6).

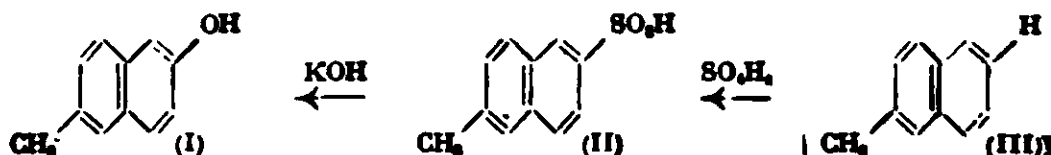
(1) M. C. TAYLOR, J. F. WHITE, G. P. VINCENT et G. L. CUNNINGHAM, *Ind. Eng. Chemistry*, juillet 1940, p. 899-903. — (2) W. BRAY, *Z. physik Chem.*, 1906, 54, 731-749. — (3) J. CLARENS, Thèses, Toulouse, 1913, p. 9. — (4) F. FÖRSTER et P. DOLCH, *Z. Elektrochemie*, 1917, 23, 137-147. — (5) J. CLARENS, *loc. cit.*, p. 27. — (6) M. ARRIAT, *Bull. Soc. Chim.*, 1931, 49, 1119.

(Laboratoires de l'École française de Papeterie.)

N° 118. — Contribution à la chimie du méthyl-6-naphtol-2; par BUU-HOI, HIONG-KI-WEI et René ROYER (26.3.45).

Dans le présent travail, les auteurs étudient la condensation du méthyl-6-naphtol-2 avec des amines aromatiques primaires en présence d'iode, et obtiennent ainsi facilement des méthyl-6-naphtylamines-2 arylées à l'azote. Ces bases secondaires peuvent être utilisées pour la préparation de combinaisons polycycliques telles que des dérivés méthylés de bensophénarsaxines. Les substances obtenues ainsi servent à des expériences physiologiques en cours.

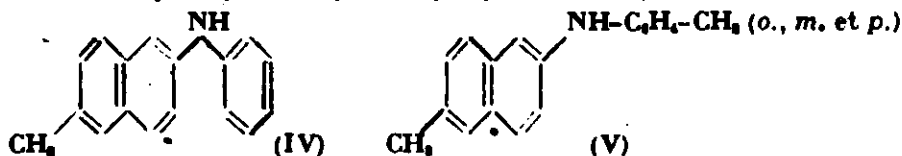
En regard du grand développement que la chimie des naphthols simples a déjà connu, il est surprenant de constater que les propriétés des homologues ont été fort peu étudiées jusqu'ici. Nous avons pensé que c'était là une lacune qu'il est intéressant de combler, tout au moins en s'adressant à des alcoyl-naphtols facilement accessibles. En conséquence, nous avons abordé dans un travail récent (I) l'étude de quelques dérivés du méthyl-1-naphtol-2; cette fois-ci, nous allons exposer les résultats d'un travail analogue que nous avons effectué sur un isomère, le méthyl-6-naphtol-2 (I).



Ce corps est aisément accessible depuis que Dziewónski, Schosnowna et Waldmann (2) ont montré qu'on pouvait le préparer par fusion alcaline de l'acide méthyl-6-naphtalène-sulfonique-2 (II). Ce dernier produit s'obtient à son tour en sulfonant le β-méthyl-naphtalène (III) au moyen de l'acide sulfurique concentré à une température modérée. Comme l'ont indiqué les auteurs précités, les rendements de chacune de ces opérations sont très élevés, ce qui permet de préparer de grosses quantités de méthyl-6-naphtol à partir du β-méthyl-naphtalène. Au point de vue des propriétés de ce naphtol, Dziewónski et ses collaborateurs ont signalé principalement la nitrosation, la méthylation et la réaction sur l'ammoniac

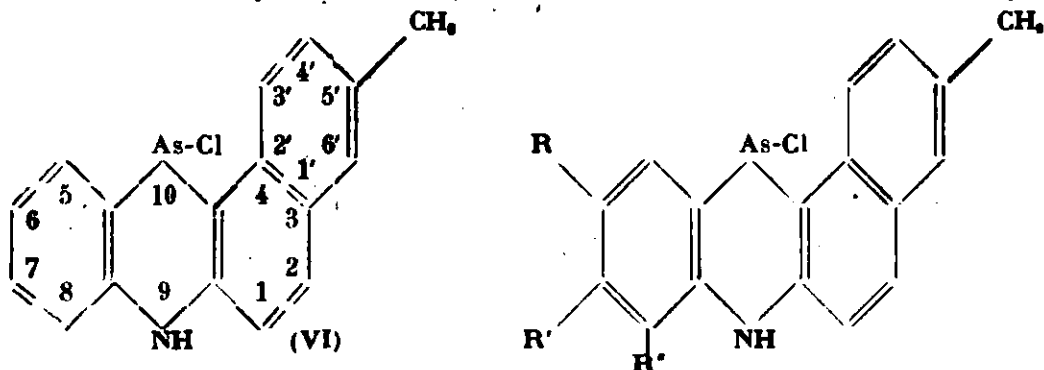
la présence de déshydratants (cette dernière opération conduit à la méthyl-6-naphtylamine-2).

Nous nous sommes alors demandé si l'on ne pouvait pas condenser le naphthol (I) avec des bases aromatiques primaires de façon à aboutir à des méthyl-6-naphtylamines-2 arylées à l'azote, substances qui nous seraient utiles pour la synthèse de combinaisons polycycliques. L'expérience montre qu'effectivement, le méthyl-6-naphtol-2 est susceptible de se combiner à l'aniline et à ses homologues dans le sens prévu; la réaction se fait au mieux en opérant, comme d'habitude, en présence de l'iode utilisé comme catalyseur, selon la méthode de Knœvenagel (3). L'aniline nous a fourni la N-phényl-méthyl-6-naphtylamine-2 (IV); avec les 3 toluidines



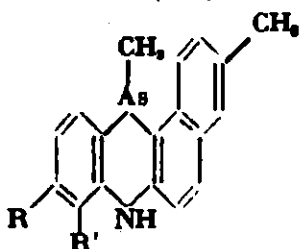
omères, on obtient encore plus facilement les N-tolyl-méthyl-6-naphtylamines-2 correspondantes, de formule (V). Tous ces composés sont fort bien cristallisés et fondent relativement haut, comme d'ailleurs beaucoup de dérivés disubstitués en position 2.6 dans la famille du naphthalène. Quoi qu'il en soit, le rendement de ces préparations est au moins aussi bon que dans le cas où l'on prend le β -naphthol ordinaire.

Ces N-aryl-naphtylamines substituées, contrairement à leurs homologues inférieurs dérivés du β -naphthol se laissent mal transformer en dérivés acridiques; d'ailleurs, en faisant agir l'aniline et le formol (sous forme de trioxyméthylène) sur le méthyl-6-naphtol-2 à haute température, on n'obtient pas bien la méthylbenzacridine cherchée, comme on pouvait l'espérer d'après la facilité avec laquelle le β -naphthol donne cette réaction (4). Par contre, les amines (IV) et (V) réagissent fort bien avec le trichlorure d'arsenic; en opérant dans les mêmes conditions que celles indiquées par Burton et Gibson (5) pour des cas analogues, on obtient, à partir de la N-phényl-méthyl-6-naphtylamine-2 (IV), la méthyl-5'-chloro-10-dihydro-9.10-benzo-3.4-phénarsazine (VI). En opérant de façon identique avec la N-orthotolyl-méthyl-6-naphtylamine-2, on aboutit à la diméthyl-5'.8-chloro-10-dihydro-9.10-benzo-3.4-phénarsazine (VII); avec la N-métatolyl-méthyl-6-naphtyl-



(VII): $R=R'=H$; $R''=CH_3$ (VIII): $R=R'=H$; $R''=CH_3$ (IX): $R'=R''=H$; $R=CH_3$

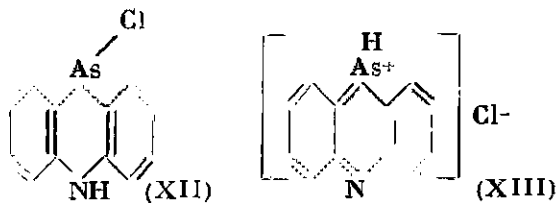
amine-2- l'on obtient la diméthyl-5'.7-chloro-10-dihydro-9.10-benzo-3.4-phénarsazine (VIII); enfin avec la N-paratolyl-méthyl-6-naphtylamine-2' l'on obtient la diméthyl-5'.6-chloro-10-dihydro-9.10-benzo-3.4-phénarsazine (IX). Les propriétés physiques et chimiques de ces 4 hydrophénarsazines sont analogues à celles de leurs homologues déjà étudiés (1). En particulier, l'action des composés organomagnésiens conduit aisément au remplacement de l'atome de chlore sur l'arsenic par un radical alcoyle (ou aryle). C'est ainsi qu'en faisant agir le bromure de méthylmagnésium sur la diméthyl-5'.8-chloro-10-dihydro-9.10-benzo-3.4-phénarsazine, on obtient, avec d'excellents rendements, la triméthyl-5'.8.10-dihydro-9.10-benzo-3.4-phénarsazine (X); avec la diméthyl-5'.7-chloro-10-dihydro-9.10-benzo-3.4-phénarsazine, on a de la même façon la triméthyl-5'.7.10-dihydro-9.10-benzo-3.4-phénarsazine de formule (XI). Ces deux dérivés triméthylés doivent servir à des



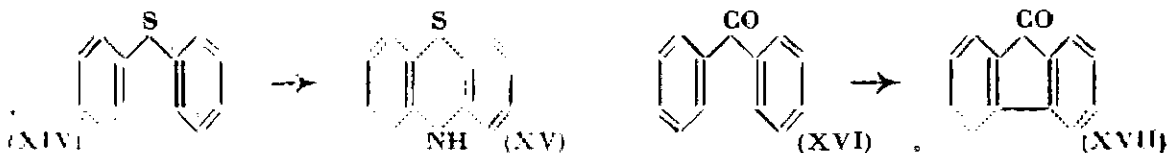
(X): $R=H$; $R'=CH_3$
(XI): $R'=H$; $R=CH_3$

études physiologiques (pouvoir inhibiteur éventuel vis-à-vis des hydrocarbures cancérogènes) (6). Comme l'on devait s'y attendre, la toxicité de ces deux corps est beaucoup moins prononcée que celle des dérivés chlorés (VII), (VIII) et (IX) signalés plus haut. Nous poursuivons ces études.

Note sur la constitution des dérivés chlorés à l'arsenic de la dihydrophénarsazine et de ses analogues. — On sait que tous les composés obtenus en faisant réagir le chlorure d'arsenic sur les diarylaminés sont colorés, la plupart en jaune, certains en orangé ou en jaune vert. Le corps le plus simple de la série, qui est la chloro-10-dihydro-9.10-phénarsazine (XII) est déjà jaune. Pour rendre compte de cette couleur, certains savants en particulier Kappelmeier (7) ont proposé de remplacer la formule classique (XII) de Wieland (8) par des formules ioniques dans lesquelles apparaissent des groupements quinoïdiques. Telle est, par exemple, la formule (XIII)



Il nous semble toutefois que la facilité avec laquelle ces corps réagissent avec les magnésiens plaide plutôt pour la formule initiale de Wieland, de même d'ailleurs que leur solubilité relativement grande dans des solvants non polaires tels que le toluène, le xylène, etc. Dans ces conditions, la couleur de (XII) et des composés analogues est explicable par la cyclisation: les différences de couleur entre les diarylarsazines et la chloro-10-dihydrophénarsazine ne sont pas plus extraordinaires que celles qui existent entre le sulfure de phényle (XIV), par exemple, et la thiodiphénylamine (XV), ou encore entre la benzophénone (XVI) et la fluorénone (XVII).



Ceci ne veut pas d'ailleurs dire qu'il ne faille pas envisager pour la représentation de la molécule (XII) un grand nombre d'autres états de mésomérie.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1° Préparation du méthyl-6-naphtol-2 :

La sulfonation du β -méthyl-naphtalène a été faite selon la méthode indiquée par Dzięwónski et ses collaborateurs (*loc. cit.*). Signalons seulement qu'après le traitement du produit de la sulfonation par l'eau, il est inutile de filtrer le carbure non réagi: on procède directement au relarguage du sulfonate de sodium qu'on lave sur essoreuse avec un peu de benzène ou d'éther qui enlèvent toute trace de β -méthyl-naphtalène. Quant à la fusion alcaline du méthyl-6-naphtalène-sulfonate de sodium, elle s'opère également sans incidents selon la technique de Dzięwónski. Le méthyl-6-naphtol-2 brut obtenu est purifié au mieux par distillation sous vide: le produit cherché bout à 177°-178° sous 15 mm de vide, et présente l'odeur caractéristique des naphtols. Le rendement global des 2 opérations est quelque peu inférieur à celui indiqué dans la littérature;

2° N-Phényl-méthyl-6-naphtylamine-2 (IV):

On chauffe un mélange de 8 g du naphtol précédent avec 9,4 g d'aniline pure et quelques centigrammes d'iode à 200°-210° pendant 7 heures: il se dégage abondamment de l'eau. A la rectification, on récupère une quantité notable de méthyl-6-naphtol-2, et, vers 245° sous 16 mm, il passe l'amine secondaire (IV) cherchée (Rt: 5 g environ) qui se solidifie aussitôt. Après cristallisation dans l'éther de pétrole, on obtient de belles aiguilles incolores, solubles dans le benzène, peu solubles dans l'alcool à froid et dans l'éther de pétrole, et fondant à 135°-136°. Le dérivé acétylé n'a pu être obtenu cristallisé.

$C_{17}H_{15}N$ (233) Trouvé N 6,20 Calculé N 6,00 (Kjeldahl).

3° Méthyl-5'-chloro-10-dihydro-9.10-benzo-3.4-phénarsazine (VI):

On chauffe au reflux pendant 3 heures une solution de 1 g de l'amine précédente et de 0,8 g de trichlorure d'arsenic dans une dizaine de cm³ d'orthodichlorobenzène.

refroidissement, il se sépare un corps orangé qu'on essore et qu'on recristallise dans le xylène bouillant. On obtient ainsi de fines aiguilles jaune orangé fondant avec décomposition à 275°-279°; l'acide sulfurique produit une coloration rouge sang; cette solution précipite un sulfate jaune orangé, dissociable par addition d'eau. L'oxydation par le perhydrol fournit un acide arsazinique jaunâtre.

$\text{H}_{11}\text{NA}_3\text{Cl}$ (341,5) Trouvé N 4,18 Calculé N 4,09.

4° *N-orthotolyl-méthyl-6-naphthylamine-2* (V) :

Ce corps s'obtient avec de bons rendements en chauffant pendant 7 heures à 0° un mélange de 8 g de méthyl-naphtol, 10 g d'orthotoluidine et quelques centigrammes d'iode. Le produit distille à 255° sous 16 mm et cristallise lentement. Après recristallisation dans l'éther de pétrole (assez soluble), on obtient des aiguilles incolores, F. 70°, très solubles dans l'alcool et le benzène, et brunissant à l'air à longue.

H_{11}N (247) Trouvé N 5,62 Calculé N 5,66.

5° *Diméthyl-5'.3-chloro-10-dihydro-9.10-benzo-3.4-phénarsazine* (VII) :

On chauffe 2 heures au reflux une solution de 2 g de l'amine précédente et de 6 g de Cl_2As dans 5 cm³ d'ortho-dichlorobenzène. Par refroidissement, on recueille 1 g d'un produit qui se sépare du xylène en fins cristaux jaune clair fondant avec décomposition vers 246°-248°. L'acide sulfurique produit également ici une coloration rouge sang, avec virage au jaune par addition d'eau.

$\text{H}_{12}\text{NA}_3\text{Cl}$ (355,5) Trouvé N 4,10 Calculé N 3,93.

6° *Triméthyl-5'.3.10-dihydro-9.10-benzo-3.4-phénarsazine* (X) :

On prépare une solution de 3 molécules de bromure de méthylmagnésium dans l'éther et on ajoute à cette solution une molécule du corps (VII) : il y a léger échauffement puis dissolution complète avec décoloration, indice de réaction. On chauffe quelques minutes au reflux au bain-marie, laisse refroidir et décompose par l'eau le chlorure d'ammonium. La couche étherée est lavée et l'éther est chassé, et le solide obtenu recristallisé dans le même solvant. Fins cristaux blanc crème assez peu solubles dans l'éther ordinaire, fondant à 155°. La solution sulfurique est jaunâtre. Le rendement est de 60 0/0 environ.

H_{11}NA_3 (335) Trouvé N 4,26 Calculé N 4,17.

7° *N-métatolyl-méthyl-6-naphthylamine-2* :

Se prépare exactement comme pour l'isomère ortho précédemment décrit. Le produit obtenu bout à 260° environ sous 15 mm et se solidifie aussitôt. Après cristallisation dans l'éther de pétrole, on a de fines aiguilles incolores, fondant à 97°, moins solubles que l'isomère ortho.

H_{11}N (247) Trouvé N 5,68 Calculé N 5,66.

8° *Diméthyl-6.7-chloro-10-dihydro-9.10-benzo-3.4-phénarsazine* (VIII) :

2 g de l'amine ci-dessus ont été cyclisés avec 1,6 g de chlorure d'arsenic dans 5 cm³ d'ortho-dichlorobenzène. Le rendement est meilleur qu'avec l'isomère ortho, et l'on obtient, après recristallisation dans le xylène, de belles aiguilles jaunes, fondant à 275° environ avec décomposition (2,5 g). L'acide sulfurique dissout ce corps avec une belle coloration rouge.

$\text{H}_{12}\text{NA}_3\text{Cl}$ (355,5) Trouvé N 4,18 Calculé N 3,98.

9° *Triméthyl-5'.7.10-dihydro-9.10-benzo-3.4-phénarsazine* (XI) :

2 g du dérivé chloré précédent ont été ajoutés à une solution étherée de bromure de méthylmagnésium (3 molécules) et le produit de la réaction traité comme d'habitude. Après recristallisation dans l'éther, on a de fines aiguilles sensiblement incolores, F. 140° (Rt : 1,5 g). L'acide sulfurique dissout en jaune orangé intense, avec, comme d'habitude, virage au jaune par addition d'eau.

H_{11}NA_3 (335) Trouvé N 4,44 Calculé N 4,17.

10° *N-paratolyl-méthyl-6-naphthylamine-2* :

Ce corps se forme nettement plus facilement que ses deux isomères précédemment décrits; c'est là une règle générale : la paratoluidine se condense particulièrement bien avec les naphtols. Le produit obtenu avec d'excellents rendements bout à 265° sous 17 mm, et se sépare de l'éther de pétrole + benzène en fines aiguilles brillantes, incolores, F. 144°, solubles dans l'alcool chaud, peu solubles dans ce solvant à froid, et surtout dans l'éther de pétrole. Se colore à l'air (par oxydation) en brun.

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}$ (247) Trouvé N 5,82 Calculé N 5,66.

11° *Diméthyl-6'.6-chloro-10-dihydro-9.10-benzo-3.4-phénarsazine (IX)* :

Ce sont de fines aiguilles jaune orangé, peu solubles dans le xylène et l'orthodichlorobenzène, fondant avec décomposition vers 258°-261° environ. L'acide sulfurique produit une coloration rouge sang.

$C_{18}H_{11}NAsCl$ (355,5) Trouvé N 4,32 Calculé N 3,93.

- (1) BUU-HOI, HIONO-KI-WEI et René ROYER, *Comptes rendus*, 1945, 229, 000. — (2) DZIEWONSKI, SCHÖNOWNA et WALDMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1925, 58, 1212. — (3) KNOFVENAGEL, *J. für prakt. Chem.*, 1914, 89, 17. — (4) Voir par exemple, F. ULLMANN, *Friedländer*, t. 5, p. 468 (brevet allemand n° 123.260). — (5) BURTON et GIBSON, *J. chem. Soc.*, 1926, p. 2243. — (6) Voir à ce sujet, par exemple BUU-HOI et J. LECOCQ, *Comptes rendus*, 1944, 818, 648. — (7) KAPPELMEIER, *Ber. trav. chim. Pays-Bas*, 1931, 50, 44. — (8) WIELAND, *Annalen*, 1921, 423, 12.

(École Polytechnique, Paris.
Laboratoire de Chimie organique.)

N° 118. — Dosage de l'anhydride acétique en présence de pyridine;
par A. LEMAN (26.3.45).

Le dosage classique de l'anhydride acétique exige l'hydrolyse en acide acétique avant de titrer par un alcali l'acide acétique résultant.

Au lieu d'effectuer cette hydrolyse par ébullition en présence d'eau on peut se baser sur la rapidité très grande de l'hydrolyse en présence de pyridine et on arrive ainsi à un mode de dosage rapide : à la prise d'essai d'anhydride on ajoute un volume égal de pyridine, puis de l'eau froide; après agitation on procède de suite au dosage en présence de phénolphthaléine.

Dans le dosage de l'anhydride acétique on doit tenir compte du fait que l'anhydride n'est hydrolysé que lentement par l'eau froide (1). Aussi les méthodes classiques recommandent de provoquer l'hydrolyse complète soit par chauffage de 15 minutes au bain-marie avec réfrigérant ascendant avant de titrer par un alcali l'acide acétique résultant (2), soit par addition d'un excès de liqueur titrée alcaline, excès qu'on évalue ensuite par retour (3).

Or, dans nos essais de dosage de l'hydroxyle par l'anhydride acétique en présence de pyridine, nous avons été amené à rechercher le moyen d'éviter cette ébullition en présence d'eau ou le contact d'un excès de soude qui provoquent l'hydrolyse, non seulement de l'excès d'anhydride, mais encore des groupes acétyle qui ne sont pas très fortement liés au reste de la molécule; c'est le cas par exemple des groupes acétyle fixés sur le glucose (4). Comme il s'agit d'une méthode de dosage il faut être absolument certain qu'il ne reste plus de trace appréciable d'anhydride non hydrolysé.

Nos recherches ont d'abord porté sur les deux mélanges acétylants que nous utilisons habituellement, formés, le premier, d'un volume d'anhydride pour deux volumes de pyridine (mélange à 33 0/0 d'anhydride, contenant environ 2,35 mol. de pyridine pour une molécule d'anhydride), le second, de volumes égaux (mélange à 50 0/0 d'anhydride, contenant environ 1,18 molécule de pyridine pour une molécule d'anhydride). Nous avons ensuite étudié le titrage de l'anhydride lui-même, seul ou en présence de pyridine; enfin nous avons commencé l'étude de la rapidité d'hydrolyse de l'anhydride en présence de pyridine.

I. — Essais de dosage de l'anhydride acétique dans les mélanges acétylants.

Premier cas. — Mélange à 33 0/0 d'anhydride.

Dans des conditions variées nous titrons, par HONa N/1,5 cm³ de mélange acétylant à 33 0/0 d'anhydride fait le jour même, en présence de 3 gouttes d'une solution de phénolphthaléine à 2 0/0 dans l'alcool.

Premier essai : nous ajoutons 25 cm³ d'eau froide, puis 50 cm³ d'eau bouillante et nous chauffons 15 minutes au bain-marie afin d'être certain d'hydrolyser tout l'anhydride. La liqueur vire au rosé pour 35,16 cm³ de HONa N/1 et au rouge violacé pour 35,20 cm³.

2° essai : nous ajoutons 25 cm³ d'eau bouillante puis nous dosons après 25 minutes sans porter au bain-marie. La liqueur vire au rosé pour 35,15 cm³ et au rouge violacé pour 35,20 cm³.

3° essai : nous ajoutons 25 cm³ d'eau froide; il y a un échauffement important. Nous dosons immédiatement : la liqueur vire au rosé pour 35,20 cm³ et au rouge violacé pour 35,24.

4° essai : nous dosons directement les 5 cm³ de mélange acétylant après addition de trois gouttes de phénolphthaléine. Nous constatons la formation d'une gouttelette huileuse qui disparaît bientôt et un échauffement considérable. La coloration rose,

due à la phtaléine paraissant faible nous ajoutons encore une goutte d'indicateur vers la fin : la liqueur vire très nettement au rouge violacé pour 34,52 cm³.

5^e *essai* : nous dosons encore *directement* par HONa mais nous n'ajoutons les *trois gouttes de phtaléine que vers le milieu* (après 20 cm³) ; la liqueur vire au rosé pour 35,14 et au rouge violacé pour 35,18 cm³.

Les cinq solutions, abandonnées à la température du laboratoire, sont encore rosées après trois jours.

Ces essais démontrent que dans les conditions où nous opérons, notamment *en présence de plus de deux molécules de pyridine* par molécule d'anhydride acétique, il est inutile de décomposer l'excès d'anhydride par action d'au moins 50 cm³ d'eau pendant 15 minutes au bain-marie (essai 1). On arrive aux mêmes résultats par l'addition de 25 cm³ d'eau soit bouillante (essai 2), soit froide (essai 3), et même en dosant *directement* par HONa N/1 à condition de n'ajouter la solution de phénolphthaléine qu'après quelque temps, c'est-à-dire après l'hydrolyse probable de l'anhydride par la solution sodique et pyridinique (essai 5). Le chiffre obtenu au virage est trop faible (manque de 0,60 cm³ environ) dans un seul cas, quand l'indicateur a été ajouté au début du dosage (essai 4) ; la raison en est que l'anhydride acétique acétyle la phénolphthaléine ou l'alcool servant à la mise en solution. Nous avons vérifié l'acétylation de la phénolphthaléine par un mélange à 50 0/0 d'anhydride : elle est totale après 10 et 30 minutes à 100°, au point qu'il faut ajouter de l'indicateur pour obtenir le virage rouge violacé lors du dosage.

Deuxième cas. — Mélange à 50 0/0 d'anhydride.

Dans des conditions se rapprochant de celles des essais précédents nous titrons par HONa N/1 2 cm³ d'un mélange acétylant fait depuis trois semaines en présence de deux gouttes de solution de phtaléine. Le tableau I résume nos opérations.

TABLEAU I.

Dosage de l'anhydride acétique dans un mélange acétylant à 50 0/0.

Numéro de l'essai	Conditions	HONa N/1 (cm ³)
1	Pipette à 2 traits ; + 25 cm ³ eau bouillante et 15 minutes au bain-marie avec entonnoir.....	20,10
2	— + 25 cm ³ eau bouillante.....	20,23
3	— + 25 cm ³ eau froide	20,34
4	— sans eau et indicateur de suite.....	20,12
5	— sans eau, mais indicateur après 10 cm ³ de HONa	20,26
6	Pipette à 1 trait ; + 25 cm ³ eau froide et 15 minutes au bain-marie avec entonnoir.....	20,52
7	— + 25 cm ³ eau bouillante.....	20,61

Tous les virages ont été très nets et la coloration rose persiste plus de 12 heures.

Nous avons vérifié les résultats en titrant 5 cm³ d'un mélange acétylant vieux, de trois mois en présence de *trois gouttes de phtaléine*. En ajoutant HONa *directement* nous avons obtenu une opalescence ; la coloration rosée s'atténue et il faut ajouter une nouvelle goutte d'indicateur vers la fin ; le virage est très net à 53,40 cm³ (essai 8). Par contre, après addition de 25 cm³ d'eau froide avant le dosage, le virage est très net à 53,80 cm³ (essai 9).

Nous pouvons remarquer que le traitement à l'eau bouillante, surtout au bain-marie, provoque une légère perte d'acide acétique par entraînement à la vapeur (essais 1, 2 et 6). Ici encore la phénolphthaléine est fixée par l'anhydride quand on opère *sans addition d'eau* : la coloration rosée n'apparaît presque pas et il faut ajouter de l'indicateur vers la fin ; on trouve d'ailleurs un manque de 0,22 cm³ dans l'essai 4 et de 0,40 cm³ dans l'essai 8. Comme dans le premier cas, nous avons constaté qu'en présence d'un peu plus d'une molécule de pyridine par molécule d'anhydride acétique, il est inutile de décomposer l'anhydride par de l'eau bouillante et *a fortiori* au bain-marie.

II. — Essais de dosage de l'anhydride acétique, seul ou en présence de pyridine ajoutée au moment du dosage.

En vue de préciser le résultat précédent et en déduire si possible un mode de dosage nous avons comparé les chiffres de titrage par HONa N/1 de l'anhydride acétique employé seul ou en présence de pyridine.

1. *Description des essais.* — Quand on ajoute à 25 cm³ d'eau froide 2 cm³ d'anhydride acétique celui-ci se dépose sous forme de gouttelettes huileuses incolores qui ne se dissolvent que très lentement : la dissolution n'est pas totale à la tempé-

rature du laboratoire, 17°, après 25 minutes. Mais si l'on agite fortement la dissolution est beaucoup plus rapide, en une à deux minutes et on observe un échauffement. En présence d'eau chaude, la dissolution demande encore 12 minutes en l'absence d'agitation. En présence d'un volume égal de pyridine, 2 cm³, l'addition de 25 cm³ d'eau froide provoque un échauffement plus considérable qu'en l'absence de pyridine et la dissolution de l'anhydride est pratiquement immédiate; en présence d'un volume moitié moindre, 1 cm³, l'échauffement est moins considérable et la dissolution demande une minute environ.

En l'absence de pyridine il faut noter le temps qui s'écoule depuis la mise en solution jusqu'au moment du dosage: l'hydrolyse de l'anhydride est évidemment fonction du temps. On peut remarquer de manière générale que le virage est peu net et s'étale sur 0,15 à 0,25 cm³, surtout après addition d'eau froide: la coloration rosée de la phtaléine ne persiste que pendant quelques secondes dans cet intervalle et on doit choisir comme terme du virage la coloration rose persistant plusieurs heures. De plus, cette coloration est affaiblie, probablement par acétylation progressive de la phtaléine, marquée par une légère opalescence, et il faut ajouter de nouvelles gouttes d'indicateur vers la fin pour obtenir la coloration fortement rouge violacé. Le virage est plus net et la coloration plus fortement rosée après addition d'eau bouillante. En présence de pyridine le virage est très net et sans aucun étalement.

2. Résultats. — Nous résumons dans le tableau II les conditions et les résultats

TABLEAU II.

Dosage de l'anhydride acétique, seul ou en présence de pyridine.

N° de l'essai	Prise d'essai (g)	Pyridine (cm³)	Conditions	Début du dosage (minutes)	Phtaléine (gouttes)	HONa N/1 (cm³)	
						total	par g d'anhydride
2 cm³ d'anhydride R. P. (ancien flacon).							
1	2,1302	0	+ 25 cm³ eau froide, sans agiter	25	1 + 1 à la fin	41,31 à 41,40	19,43
2	2,1350	0	+ 25 cm³ eau chaude, sans agiter.....	12	1	41,30	19,34
3	2,1348	0	+ 25 cm³ eau chaude et 20 min. au bain-marie	15	1	41,16	19,28
4	2,1311	2	+ 25 cm³ eau froide	15	1 + 1	41,45	19,45
5	2,1316	4	+ 25 cm³ eau froide	15	1 + 1	41,40	19,42
2 cm³ d'anhydride pur.							
6	2,1585	0	+ 25 cm³ eau froide	15	2 + 2 à la fin	41,65 à 41,85	19,80 à 19,40
7	2,1355	0	+ 25 cm³ eau froide	25	2 + 4	42,14 à 42,36	19,73 à 19,83
8	2,1552	0	+ 25 cm³ eau bouillante, sans recouvrir le bœcher	15	2	38,40	17,82
9	2,1573	0	+ 25 cm³ eau bouillante et recouvrir d'une plaque de verre	37	2	42,43	19,67
10	2,1420	0	Dosé directement, indicateur de suite.....	—	2 + 2 à la fin	41,90	19,56
11	2,1476	0	Dosé directement, indicateur après 20 cm³ HONa	—	2	42,24	19,67
12	2,1494	0	+ 25 cm³ pyridine N/10	5	2	42,14	19,61
13	2,1394	2	+ 20 cm³ eau froide	4	2	42,26	19,75
14	2,1470	1	Dosé directement, indicateur de suite.....	—	3 + 2 à la fin	41,96	19,54
15	2,0972	2	+ 25 cm³ eau froide	1	1 + 1	41,15	19,62
16	2,1105	5	+ 25 cm³ eau froide	1	1 + 1	42,10	19,83
17	2,1081	1	+ 25 cm³ eau froide	2	2	41,59	19,73
18	2,1101	2	+ 25 cm³ eau froide	2	2	41,66	19,74
2 cm³ d'anhydride R. P. (nouveau flacon).							
20	2,1478	2	+ 25 cm³ eau froide	1	1 + 1	42,28	19,68
21	2,1394	1	Dosé directement, indicateur de suite.....	—	1	41,17	19,71
22	2,1459	0	+ 25 cm³ eau froide	1	1 + 8	42,12	19,63
23	2,1429	0	Dosé directement, indicateur après 20 cm³ HONa	—	1 + 9	42,12	19,66
24	2,1426	2	Dosé directement, indicateur de suite.....	—	3 + 1	41,86	19,54
25	2,1325	1	+ 25 cm³ eau froide	2	2	42,07	19,73
26	2,1388	2	+ 25 cm³ eau froide	2	2	42,28	19,77
27	2,1320	0	+ 25 cm³ eau froide	2	2 + 9	42,01	19,70

de plusieurs séries d'opérations. Le nombre de cm^3 de HONa N/1 indique le virage au rouge violacé fortement coloré. Dans tous les essais la coloration rose a persisté au moins pendant un jour, et nous avons dosé par retour après un ou plusieurs jours, après addition de 5 cm^3 de SO_3H , N/1 , afin de nous assurer qu'il ne restait plus d'anhydride non hydrolysé au moment du virage.

Afin de tenir compte de l'erreur sur la prise d'essai (2 cm^3) nous avons pesé chaque prise d'essai. On remarquera qu'il y a un écart maximum de $0,01 \text{ cm}^3$ sur le chiffre moyen, soit une erreur relative de $1/200$, correspondant à une erreur absolue de $0,20 \text{ cm}^3$ sur le chiffre du virage. Cette erreur est pratiquement éliminée quand on ramène les résultats à un g d'anhydride et non au volume. Reste alors l'erreur inhérente aux dosages volumétriques, erreur relative de $1/200$, correspondant à une erreur de $0,10 \text{ cm}^3$ sur le nombre de cm^3 par g.

Le nombre de cm^3 de HONa N/1 par g d'anhydride obtenu lors du dosage de l'acide acétique provenant de l'hydrolyse dans les opérations à virage très net, sans opalescence, est de $19,44 \text{ cm}^3$ pour un ancien anhydride R. P., et de $19,73$ pour un nouvel anhydride R. P. et un anhydride « pur » sans indication de provenance (le nombre théorique est $19,59$ pour un anhydride à 100 O/0).

Les chiffres obtenus au virage ne diffèrent pas beaucoup ($0,4$ à $0,5 \text{ O/0}$ en moins) quand on dose directement par HONa N/1 en n'ajoutant l'indicateur que dans la seconde moitié du dosage (essais 11 et 23), ou qu'on a hydrolysé l'anhydride par l'eau bouillante en ayant soin d'éviter les pertes d'acide acétique, soit en n'agitant pas (essai 2), soit en recouvrant de suite d'une plaque de verre (essai 9); sans ces précautions les chiffres obtenus sont très inférieurs (essai 8). Le chauffage au bain-marie, avec entonnoir sur le récipient, occasionne une perte de $0,8 \text{ O/0}$ (essai 3). L'erreur est plus importante, 1 O/0 , correspondant à environ $0,43 \text{ cm}^3$ sur le nombre total, quand on ajoute la phthaléine au début, lors du dosage direct par HONa sans addition préalable d'eau (essai 10) même en présence de pyridine (essais 14 et 24).

En présence d'eau froide le terme du dosage est difficile à déterminer à cause de son étalement et il faut ajouter plusieurs fois de l'indicateur, la coloration rose s'atténuant sans cesse : dans les essais 22, 23 et 27 où nous avons ajouté en plusieurs fois 10 gouttes d'indicateur l'opalescence s'est fortement accentuée et il y a même eu un dépôt de phthaléine acétylée. Nous avons aussi remarqué que l'acétylation se produit beaucoup plus rapidement vers la fin du dosage, quand la majeure partie de l'acide acétique a été transformée en acétate de sodium au cours de la neutralisation. Les résultats sont variables : on trouve le chiffre à peu près normal quand on n'a pas agité ou qu'on dose lentement (essais 1, 7, 22, 27), mais aussi des chiffres nettement inférieurs (essais 6 : $1,8 \text{ O/0}$).

Nous arrivons donc à la même conclusion que dans le dosage de l'anhydride acétique dans les mélanges acétylants : en présence d'un volume égal de pyridine et après addition d'eau froide, sans aucune précaution spéciale, le dosage en présence de phénolphthaléine fournit immédiatement le chiffre exact avec un virage très net. Nous avons ainsi précisé une nouvelle méthode de dosage de l'anhydride acétique dont nous proposons le mode opératoire suivant : peser une prise d'essai de 2 cm^3 d'anhydride acétique, ajouter 2 cm^3 de pyridine puis 25 à 50 cm^3 d'eau froide; laisser refroidir deux minutes; ajouter deux gouttes d'une solution de phénolphthaléine à 2 O/0 et doser par HONa N/1 .

III. — Rapidité d'hydrolyse de l'anhydride acétique en présence de pyridine.

La nouvelle méthode de dosage que nous préconisons est basée sur la très grande rapidité de l'hydrolyse de l'anhydride acétique en présence de pyridine, aussi avons-nous cherché à déterminer cette vitesse d'hydrolyse par la méthode à l'eau d'aniline.

Lumière et Rabier (5), modifiant le procédé Menstchutkin-Wassiliow, ont montré que la solution aqueuse d'anhydride acétique fournit immédiatement un précipité d'acétanilide par addition d'aniline et ont utilisé cette propriété pour étudier la stabilité des solutions aqueuses d'anhydride acétique. Caudri (6) applique cette réaction mais en utilisant une solution aqueuse saturée d'aniline. Vlès (7) détermine la rapidité d'hydrolyse des anhydrides d'acide par cette méthode à l'eau d'aniline et vérifie que, pour des températures comprises entre 0° et 60° , la vitesse d'acétylation de l'aniline est beaucoup plus grande que la vitesse d'hydrolyse, et que cette méthode peut être utilisée avec succès pour déterminer la rapidité d'hydrolyse à des températures variées.

Mode opératoire et calcul. — Nous préparons une solution aqueuse d'anhydride acétique et de pyridine et, à des temps déterminés variant de une à 30 minutes, nous prélevons 10 cm^3 de cette solution que nous versons dans de l'eau d'aniline et agitons de suite énergiquement. L'anhydride non encore hydrolysé est fixé par l'aniline et nous dosons ensuite l'acide acétique présent par HONa N/1 en présence de phénolphthaléine, soit $n \text{ cm}^3$. Nous déterminons la quantité totale

d'anhydride contenue dans 10 cm³ grâce à des essais à blanc, par addition de 10 cm³ de solution à un volume d'eau distillée puis dosage par HONa N/1, soit Ncm³. Les deux équations classiques vont nous permettre de calculer le 0/0 d'anhydride hydrolysé au temps choisi :



Acétylation d'aniline :



La différence (N-n) correspond à l'anhydride non hydrolysé tandis que N/2 correspond à la totalité de l'anhydride mis en œuvre; d'où le nombre de millièmes de molécule hydrolysés égale : N/2-(N-n), et le taux d'hydrolyse est :

$$t = 100 \frac{N/2 - (N-n)}{N/2} = \frac{100 (2n - N)}{N}$$

1. *Hydrolyse en présence d'une quantité sensiblement équimoléculaire de pyridine.* — Nous utilisons d'abord un mélange acétylant à 50 0/0, contenant environ 1,18 molécule de pyridine par molécule d'anhydride acétique (8). 5 cm³ de mélange préparé depuis 24 heures sont amenés à 100 cm³ avec de l'eau distillée et nous versons des prises d'essai de 10 cm³ dans 25 cm³ d'eau d'aniline saturée préparée en ajoutant 45 cm³ d'aniline à 1.750 g d'eau et en agitant énergiquement : cette solution renferme environ 0,25 molécule d'aniline par litre. La solution d'anhydride étudiée renferme 0,27 molécule par litre. Les deux solutions se correspondent sensiblement et 10 cm³ de solution d'anhydride non encore hydrolysé acétyleraient 10 cm³ d'eau d'aniline saturée; en utilisant 25 cm³ nous avons un excès de 150 0/0 sur la quantité théorique maximum. Nous avons d'ailleurs vérifié que les résultats sont identiques en versant des prises d'essai dans 25 ou 50 cm³ d'eau d'aniline. Nous avons effectué 7 prises d'essai à des temps variant de une à 30 minutes et nous avons toujours obtenu le même résultat, avec un virage très net : 5,45 à 5,50 cm³ de HONa N/1; deux essais à blanc, après addition de 10 cm³ d'eau, l'un à froid, l'autre après chauffage, nous ont encore fourni le même résultat : 5,45 cm³. Nous pouvons donc conclure que l'hydrolyse est pratiquement totale en une minute.

En vue de rechercher si la concentration de l'anhydride influe nous avons ajouté 5 cm³ du même mélange, vieux de 4 mois, à 50 cm³ d'eau. La température s'est élevée de 15° à 23° en 30 secondes et à 23°,5 en une minute. Nous avons versé 4 prises d'essai de 10 cm³ dans 25 cm³ d'eau d'aniline à des temps variant de 32 secondes à 3 minutes, et nous avons obtenu chaque fois le résultat de l'essai à blanc : 10,07 cm³. L'hydrolyse est donc pratiquement totale en 32 secondes.

Nous avons enfin versé 5 cm³ d'anhydride acétique dans une solution renfermant 5 cm³ de pyridine pour 90 cm³ d'eau : 7 prises d'essai de 10 cm³ prélevées de une à 20 minutes et versées dans 25 cm³ d'eau d'aniline ont fourni le même résultat que deux essais à blanc, 11,09 à 11,14 cm³ HONa N/1; ici encore l'hydrolyse est totale en une minute.

2. *Hydrolyse en présence d'une quantité plus faible de pyridine.* — L'hydrolyse de l'anhydride acétique étant extrêmement rapide en présence d'une quantité équimoléculaire de pyridine, puisqu'elle est pratiquement totale en 30 secondes, on peut se demander si la pyridine agit comme catalyseur ou simplement comme fixateur de l'acide acétique. Pour résoudre cette question nous avons commencé l'étude de la vitesse d'hydrolyse en présence de quantités inférieures de pyridine.

1° *Description des essais.* — Nous résumons, dans le tableau III, 4 séries d'hydrolyses effectuées avec des quantités décroissantes de pyridine : par molécule d'anhydride, 0,442, 0,178, 0,0366, 0 molécule de pyridine. Pour cela nous avons ajouté, à la température du laboratoire, 5 cm³ d'anhydride R. P. à 100 cm³ de solution renfermant, par litre, 0,239, 0,098, 0,0196 molécule de pyridine et à 100 cm³ d'eau dans la 4^e série, de façon à obtenir un volume sensiblement identique de liqueur d'hydrolyse. Nous agitions assez énergiquement : la dissolution est plus rapide en présence de pyridine; elle demande environ 40 secondes dans la première série, une minute dans les 2^e et 3^e, un peu plus de deux minutes dans la 4^e. L'échauffement est aussi plus important en présence de pyridine. 1^{re} série : 6°,9 (de 12°,9 à 19°,8) en une minute et maximum de 7°,2 après 2 minutes. 2^e série : 3°,7 (de 10°,8 à 14°,5) en une minute. 3^e série : 2°,5 (de 15°,5 à 18°) en une minute 10 secondes et maximum de 4°,5 après 8 minutes. 4^e série : 1°,1 (de 13°,7 à 14°,8) en deux minutes et demie.

Les prises d'essai de 10 cm³ ont été versées dans 25 cm³ d'eau d'aniline saturée, aux temps marqués. Dans certains cas nous avons observé la formation d'un précipité d'acétanilide, plus ou moins immédiat : peu abondant dans les essais 15 et 16, abondant dans les essais 25 et 26 en l'absence de pyridine, peu abondant dans l'essai 27; on sait par ailleurs que l'acétanilide est légèrement soluble dans

TABLEAU III.

Hydrolyse de 5 cm³ d'anhydride acétique dans 100 cm³ de solution pyridinique, à température ordinaire.

N° de l'essai	Temps de réaction (minutes)	HONa N/1 (cm³)	Taux d'hydrolyse	Vitesse moyenne (taux par minute)	V _c = vitesse/concentration	
					Concentration initiale	Concent. moyenne
1° Solution pyridinique 0,239 N. Molécule de pyridine par molécule d'anhydride : 0,442						
1	1	9,71	87,4	87,4	87,4	
2	1 1/2	10,08	94,6	14,4 7,8	57 (en 1/2 min.) 72 (en 1/2 min.)	
3	2	10,28	98,5			
4	2 1/2	10,36	100			
5	3	10,36	100			
6	à blanc	10,37				
2° Solution pyridinique 0,098 N. Molécule de pyridine par molécule d'anhydride : 0,178.						
7	1	8,29	57,6	57,6	57,6	81
8	2	9,05	72,1	14,5	84	41
9	3	9,92	88,6	16,5	59	84
10	5	10,28	94,5	2,95	26	35
11	8	10,48	98,8	1,26	23	35
12	16	10,52	100			
13	20	10,52	100			
14	à blanc	10,52				
3° Solution pyridinique 0,0196 N. Molécule de pyridine par molécule d'anhydride : 0,0366.						
15	1 1/6	6,71	81,1	26,7	26,7	81,5
16	2	7,25	41,6	12,6	18,4	19,8
17	8	7,73	51,0	9,4	16,1	17,6
18	4	8,15	59,2	8,2	16,8	18,3
19	6	8,74	70,7	5,75	14,1	16,4
20	8	9,24	80,5	4,9	16,8	20,1
21	12	9,68	89,1	2,15	11,0	14,2
22	16	9,90	98,4	1,075	9,8	12,8
23	20	10,04	96,1	0,675	10,2	12,9
24	à blanc	10,24				
4° 100 cm³ eau. Molécule de pyridine : 0.						
25	2 1/2	5,97	14,9	6,0	6,0	6,5
26	5	6,70	29,0	5,6	6,6	7,2
27	8	7,86	41,7	4,23	6,0	6,55
28	12	8,17	57,3	3,9	6,7	7,7
29	16	8,70	67,5	2,55	6,0	6,8
30	20	9,26	78,25	2,7	8,3	9,9
31	25	9,66	85,95	1,54	7,1	8,6
32	80	10,00	92,5	1,3	9,8	12,1
33	à blanc	10,89				

l'eau. Le dosage de l'acide acétique s'effectue sans difficulté et les virages sont nets. Les *essais à blanc* comprennent le dosage des 10 cm³ de prise d'essai sans addition d'eau d'aniline; nous avons vérifié que cet essai fournit le même résultat au début et à la fin des hydrolyses.

2° *Résultats*. — Contrairement à ce qui se passe en présence d'une quantité équimoléculaire de pyridine l'hydrolyse est moins rapide en présence de quantités plus faibles de pyridine et n'est plus totale en une demie minute. L'hydrolyse totale, à la température du laboratoire, d'une solution aqueuse d'anhydride renfermant environ une demie molécule par litre demande deux minutes et demie avec 0,442 de pyridine, un peu plus de 8 minutes avec 0,178, plus de 20 minutes avec 0,0366 et beaucoup plus de 30 minutes en l'absence de pyridine. Pour atteindre un taux de 95 0/0, donc une hydrolyse presque complète, il faut une minute et demie avec 0,442 de pyridine, 5 minutes avec 0,178, 18 minutes avec 0,0366, et plus de 30 minutes en l'absence de pyridine.

3° *Etude de la réaction*. — On ne peut comparer de trop près les 4 séries d'essais car les hydrolyses indiquées, à cause notamment des échauffements variables, ont été effectuées à des températures différentes, non seulement pour chaque série, de 15° à 22°, mais encore pour les essais d'une même série. De plus, tout au début, la vitesse de dissolution étant différente, il y a plus ou moins de molécules d'anhydride au contact de l'eau. Nous continuons nos recherches pour préciser l'influence de divers facteurs.

Peut-on déterminer l'ordre de la réaction? En l'absence de pyridine (4° série) la réaction obéit assez bien à la loi des réactions monomoléculaires jusqu'au taux de 70 0/0: la constante de vitesse K est comprise entre 0,06802 et 0,07259 (temps initial: 2 minutes et demie), elle augmente ensuite jusqu'à 0,08833. En présence de pyridine (2° série) on obtient des chiffres assez variables dans le calcul de K d'après la formule des réactions mono- et surtout bimoléculaires; il est vrai que le taux de 70 0/0 est atteint dès la seconde minute. Vlès (9) avait déjà trouvé, par la même méthode à l'eau d'aniline, qu'au début l'hydrolyse de solutions aqueuses très diluées (1 cm³ dans 300 cm³ d'eau) obéissait à la loi des réactions monomoléculaires; d'après Plyler et Barr (10), étudiant la vitesse de réaction au moyen des spectres d'absorption infrarouge, la réaction est approximativement monomoléculaire à toutes concentrations.

En vue de mieux saisir la marche de la réaction nous avons calculé d'une part, la vitesse moyenne d'hydrolyse entre deux essais consécutifs et d'autre part, le 0/0 d'anhydride hydrolysé par minute, entre ces essais, par rapport à l'anhydride encore intact, c'est-à-dire $V_c = \text{vitesse}/\text{concentration}$, soit avec la concentration de l'essai initial, soit — ce qui nous semble préférable — avec la concentration moyenne entre les deux essais. Ces chiffres n'ont aucun sens dans la première série où l'hydrolyse est par trop rapide, mais en comparant les trois autres séries nous observons que l'allure de la réaction d'hydrolyse est totalement différente en présence ou en l'absence de pyridine.

En présence de pyridine le 0/0 d'anhydride hydrolysé par minute, V_c , est d'abord très grand, puis diminue pour un taux d'hydrolyse de 40 à 70 0/0, remonte ensuite pour un taux de 70 à 80 0/0 (très fortement dans la 2° série), enfin décroît, et d'autant plus qu'il y a moins de pyridine. Il semble donc y avoir un double facteur influençant la vitesse; un facteur de forte accélération, la pyridine, rendant beaucoup plus rapide l'hydrolyse de l'anhydride, même en présence d'une faible quantité de pyridine; un facteur de freinage qui se fait sentir surtout vers la fin de la réaction; ce facteur est l'acide acétique formé dans l'hydrolyse et qui n'agit surtout qu'en quantité notable: nous avons vérifié dans des essais systématiques cet effet retardateur de l'acide acétique.

En l'absence de pyridine la vitesse moyenne est beaucoup moins grande pour un taux déterminé et elle subit, ainsi que V_c , de moins fortes variations. On peut quand même remarquer qu'ici encore le 0/0 d'anhydride hydrolysé, V_c , augmente quand on atteint un taux d'hydrolyse d'environ 70 0/0, sans pourtant atteindre les valeurs en présence de pyridine.

Conclusions.

1° L'hydrolyse de l'anhydride acétique est fortement accélérée par la présence de pyridine.

2° Cette hydrolyse est pratiquement totale, à la température ordinaire, en moins de 30 secondes, quand on opère en présence d'un volume de pyridine égal au volume de l'anhydride acétique.

3° Un nouveau mode de dosage de l'anhydride acétique peut être basé sur ce fait; il suffit d'ajouter à la prise d'essai d'anhydride son volume de pyridine, puis de l'eau froide, et doser après une ou deux minutes par HONa N/l en présence de phénolphthaléine.

4° La vitesse d'hydrolyse, à température ordinaire et en présence de pyridine, d'une solution renfermant une demie molécule par litre ne devient mesurable que si on ajoute moins d'une demie molécule de pyridine par molécule d'anhydride acétique. Cette vitesse est très grande pour 0,44 molécule, et l'hydrolyse est totale en 2 minutes et demie.

5° Pour des quantités plus faibles de pyridine la vitesse d'hydrolyse est d'abord très grande puisque la moitié de l'anhydride est hydrolysé en une minute pour 0,18 de pyridine et 26 0/0 pour 1/28 de pyridine. La vitesse diminue ensuite puis redevient grande jusqu'à ce qu'on atteigne un taux d'hydrolyse de 85 0/0; elle diminue alors jusqu'à la fin, tout en restant supérieure à la vitesse d'hydrolyse par l'eau seule.

6° Le taux d'hydrolyse atteint 95 0/0 en 5 minutes pour 0,18 molécule de pyridine, et en 18 minutes pour 1/28, alors qu'en présence d'eau seule il n'est que de 92 0/0 après 30 minutes.

(1) *Traité de chimie organique*, Paris, 1939, 9, 85 et 219. — (2) CARON et RAQUET, *Analyse chimique quantitative*, Paris, Vuibert, 1934, p. 30. — (3) *Traité*, *ib.* 223. — (4) A. LEMAN, *Bull. Soc. Chim.*, 1943, 10, 235; 1944, 11, 354-359. — (5) A. et L. LUMIÈRE et H. BARBIER, *Bull. Soc. Chim.*, 1905, 38, 783; 1906, 35, 625-629. — (6) CAUDRI, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1929, 48, 778; 1930, 49, 1. — (7) S. E. VLÈS, *Bec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1933, p. 809-826. — (8) A. LEMAN, *Bull. Soc. Chim.*, 1944, 11, 355. — (9) VLÈS, *loc. cit.*, 812. — (10) E. K. PLYLER et E. S. BARR, *J. Chem. Physics*, 1935, 3, 679-683, d'après *Bull. Soc. Chim. C. P.*, 1936, 3, 211.

(Laboratoire de Chimie organique.
Faculté libre des Sciences de Lille.)

N° 119. — Sur quelques particularités relatives à la réduction des sels stanniques par le sulfate chromeux; par L. DOMANGE (26.3.45).

Les solutions stanniques ne se comportent pas toutes de la même manière vis-à-vis des réducteurs tels que le sulfate chromeux. Les expériences décrites montrent que, si les solutions de chlorure stannique sont facilement réduites en chlorure stanneux, puis en étain, il n'en est pas de même des solutions de sulfate stannique. Par suite, les règles établies pour la prévision des réactions à partir des potentiels d'oxydo-réduction ne doivent être appliquées qu'à des solutions dont l'ionisation est certainement identique à celles des solutions qui ont servi à l'étude de ces potentiels.

Nous n'avons trouvé dans la littérature scientifique que peu de renseignements sur la réduction des solutions des sels d'étain par une solution de sel chromeux.

Il semble que les anciens auteurs se soient uniquement préoccupés de la réduction des sels stanneux en étain métallique. Laurent (1), en 1901, confirme la précipitation d'étain, mais il ne précise pas la valence de l'ion présent dans la solution; il semble que ce soit Sn^{++} . Plus récemment, Zintl et Rienicker (2), à propos d'un dosage potentiométrique du mercure à l'aide de sels de chrome II font remarquer incidemment, à la fin de leur mémoire, que, entre autres cations, l'étain IV cause des perturbations par suite d'une « réduction plus ou moins grande ».

Les expériences que nous allons rapporter ont été effectuées avec la solution chromeuse utilisée au cours du dosage du cuivre que nous avons proposé voici quelque temps, c'est-à-dire une solution de sulfate de chrome II riche en sulfate de zinc (12). Les essais sont réalisés à froid dans des conditions aussi comparables que possible.

La réduction des composés stanneux et stanniques est sous la dépendance des potentiels d'oxydo-réduction des corps réagissants. Le potentiel normal du système $\text{Cr}^{++}/\text{Cr}^{+++}$ est évalué à $-0,40$ volt (3). Tout système dont le potentiel normal est supérieur à cette valeur passe au degré d'oxydation inférieur au contact d'une solution chromeuse.

Pour le système Sn/Sn^{++} on donne les nombres suivants :

Landolt (1923): $-0,10$ V.

Landolt (1931): $-0,14$ V.

Prytz (4) : $-0,136$ V.

Il doit donc y avoir réduction des sels stanneux en étain métallique. C'est ce que l'expérience vérifie avec le chlorure et le sulfate. Il y a en effet réduction rapide dans tout milieu suffisamment acide pour éviter l'hydrolyse.

Le chlorure et le sulfate se comportent sensiblement de la même façon. Ceci concorde avec des expériences faites par Foerster et Yamasaki (5). Ces auteurs effectuant la mesure des potentiels $\text{Sn}/\text{Cl}_2\text{Sn}$, $\text{Sn}/\text{SO}_4\text{Sn}$ dans les mêmes conditions, en présence de diverses substances étrangères, trouvent en effet pour le sulfate et le chlorure des valeurs sensiblement identiques.

Los potentiels suivants ont été proposés pour le système $\text{Sn}^{++}/\text{Sn}^{++++}$:

Forbes-Bartlett (1915) (6) : + 0,134 V.
Landoit 1931 : + 0,2 V.
Huey et Tartar (1934) (7) : + 0,154 V.

Par conséquent, les ions Sn^{++++} doivent être réduits par les sels chromeux en ions Sn^{++} puis en Sn métallique.

Thiesse (8), au cours d'un travail sur la prévision des réactions d'oxydation et de réduction, montre qu'il ne suffit pas de considérer les potentiels normaux correspondant à des conditions particulières (égalité de deux états réduit et oxydé), mais qu'il faut connaître les potentiels de chacune des formes, oxydée ou réduite prise isolément, en fonction du pH. Il en déduit pour chaque substance oxydo-réductrice et pour une concentration donnée, une « aire caractéristique » limitée par les deux courbes représentant les variations des potentiels en fonction du pH. La position relative des « aires caractéristiques » correspondant à deux corps mis en présence l'un de l'autre permet de conclure à la possibilité ou à l'impossibilité de la réaction. Thiesse établit l'aire caractéristique de $\text{Sn}^{++}/\text{Sn}^{++++}$ à partir des sulfates SO_4Sn , $(\text{SO}_4)_2\text{Sn}$. Il donne d'autre part, l'aire caractéristique du système $\text{Cr}^{++}/\text{Cr}^{+++}$. Cette aire est déterminée pour les ions Cr^{++} de façon assez sommaire, ce qui s'explique étant donné les difficultés expérimentales rencontrées avec cet ion. La superposition des deux aires caractéristiques montre que la réduction $\text{Sn}^{++++} \rightarrow \text{Sn}^{++}$ ne peut avoir lieu.

Devant cette contradiction que disent les faits? Avec les solutions de chlorure stannique la prévision donnée par l'examen des potentiels normaux se trouve confirmée, avec les solutions de sulfate stannique la théorie de Thiesse est sensiblement exacte.

Avant d'essayer d'expliquer ces phénomènes, nous allons décrire les expériences que nous avons effectuées.

Les solutions de chlorure stannique sont obtenues par dissolution soit de chlorure anhydre, soit de chlorure hydraté ancien, soit de chlorure hydraté récent. Toutes ces solutions se comportent de la même façon. Pour préparer les solutions de sulfate stannique il suffit d'attaquer à chaud de l'étain par de l'acide nitrique puis, après transformation totale en acide stannique, par de l'acide sulfurique en chauffant jusqu'à émission d'abondantes fumées blanches. On dilue et on acidifie pour éviter la précipitation hydrolytique.

Les essais de réduction sont effectués dans des conditions aussi identiques que possible. 5 cm³ de liqueur stannique placés dans des tubes à essai sont additionnés de π cm³ d'acide, de (5- π) cm³ d'eau et de 5 cm³ de liqueur chromeuse (en excès). Après bouchage et agitation les tubes sont examinés soigneusement en lumière vive. (On s'arrange pour laisser au fond de chaque tube un peu de liqueur réductrice très lourde qui maintient l'étain formé dans un milieu très réducteur.) On note l'apparition des premiers cristaux d'étain en adoptant conventionnellement un certain état qui ne laisse aucun doute sur la présence de l'étain. Les tableaux suivants résument les observations effectuées.

Solutions de Cl_4Sn .

Numéro de l'essai	1	2	3	4	5	[6]
Cl_4Sn en cm ³	5	5	5	5	5	5
CH_3COOH 37 0/0 en cm ³	0	1	2	3	4	5
HO_2Cr en cm ³	5	4	3	2	1	0
SO_4Cr en cm ³	5	5	5	5	5	5
Temps nécessaire pour observer l'apparition d'étain avec les solutions :						
A. Env. N récente.....	2-3 minutes	0,5 m	0,25 m			Parait instantanée
B. Env. N de 5 semaines, limpide	3 m	←		mêmes temps que ci-dessus		→
C. Env. N de 2 mois, limpide		←		mêmes temps que ci-dessus		→
D. Env. N/10 récente, limpide						
	Floculation. Pas de réduction.					
				2 m 3,4 m	←	environ 1 minute →
D. Env. N/10 1 mois, très opalescente						Réduction très lente, en plusieurs heures.

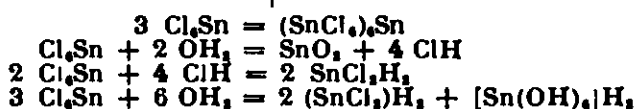
Solutions de $(\text{SO}_4)_2\text{Sn}$.

Numéro de l'essai	1	2	3	4
$(\text{SO}_4)_2\text{Sn}$ en cm^3	5	5	5	5
OH_2 en cm^3	5	5	5	5
SO_4H_2 , 66° B en cm^3	Q. s. pour éviter l'hydrolyse	1	2	3
SO_4Cr en cm^3	5	5	5	5
Temps nécessaire pour observer l'apparition d'étain avec les solutions :				
E. Env. N	5-10 minutes (réduction faible). L'augmentation d'acidité n'a pas d'influence sensible.			
F. Env. N	Hydrolysée par addition d'eau. Rien en 3 heures. Réduction faible en 8-10 heures.			
G. Env. N/10	Rien en 14 heures. ← Léger miroir en 10-14 heures →			

Les solutions de chlorure et de sulfate stannique se comportent donc de façon très différente : le sulfate en solution étendue n'est pratiquement pas réductible en sulfate stanneux (puis en étain) alors que le chlorure non hydrolysé l'est facilement. Ce fait montre une fois de plus que les solutions des divers sels stanniques ne sont pas ionisées de la même manière.

D'après divers travaux, il semble que seuls les perchlorates soient ionisés de façon simple en ions métallique et perchlorique.

Une solution de chlorure stannique contient des ions H^+ , Cl^- , Sn^{++++} , SnCl_6^{--} . L'étain est réparti de façon inconnue entre les ions Sn^{++++} et SnCl_6^{--} . Ces derniers, fort abondants, ont été mis en évidence par leur spectre Raman. Il n'y a que très peu de molécules Cl_2Sn (absence des raies Raman caractéristiques). De sorte qu'on peut envisager, pour expliquer la présence des ions SnCl_6^{--} , les réactions suivantes (9) :



D'autre part, $\text{SnCl}_6^{--} = \text{Sn}^{++++} + 6 \text{Cl}^-$.

La disparition par réduction des ions Sn^{++++} doit entraîner la dissociation des ions SnCl_6^{--} en Sn^{++++} et 6Cl^- . Donc, en supposant que les potentiels le permettent, la réduction des solutions de chlorure stannique jusqu'à l'étain métallique doit se poursuivre jusqu'à précipitation totale. C'est bien ce qui a lieu pour les solutions A, B, C, D, (sauf le tube 1). D'autre part, les solutions de chlorures sont éminemment hydrolysables. Précisons que l'époque d'apparition du précipité n'est pas celle de l'hydrolyse elle-même, mais celle à laquelle l'hydroxyde formé devient visible à la suite d'une évolution plus ou moins rapide des particules colloïdales initiales (9), et que, par conséquent, une liqueur diluée récente, telle que D₁, est à peu près complètement hydrolysée tout en restant limpide pendant un certain temps. De telles liqueurs (D₁, tube 1), flocculent sous l'influence du réactif réducteur (SO_4Cr , SO_4Zn) et ne sont pas alors réduites ou le sont très difficilement. La solution D₂, fortement opalescente n'est pas non plus réduite. De tels faits ne peuvent être dus à l'augmentation de l'acidité provoquée par l'hydrolyse, mais seulement à la disparition des ions Sn^{++++} . Comme ceux-ci proviennent des ions SnCl_6^{--} , c'est donc que le nombre de ces derniers a considérablement diminué par suite de l'hydrolyse. C'est en effet ce qu'a observé Guéron sur des solutions à évolution lente. On voit peu à peu disparaître les raies Raman de l'ion SnCl_6^{--} .

Une augmentation d'acidité facilite la réduction, comme le montre le tableau relatif au chlorure. Il semble que cela soit dû au fait que l'addition d'acide chlorhydrique favorise la formation des ions SnCl_6^{--} tout en diminuant l'hydrolyse.

Reste la question des solutions de sulfate stannique. Les courbes de Thiesse ont été établies avec le sulfate alors que les potentiels normaux sont ceux de solutions de chlorure. Nos expériences semblent prouver qu'on ne peut appliquer au chlorure des lois établies à partir du sulfate et inversement. Les solutions de l'un et de l'autre sont très différentes. Si les solutions de chlorure ont été relativement bien étudiées, il n'en est pas de même de celles de sulfate. Celles-ci ne sont certainement pas ionisées seulement en Sn^{++++} et SO_4^{--} . C'est peut-être pour cette raison que lorsqu'on veut déposer de l'étain par électrolyse, il faut rechercher des solutions de sulfate stanneux exemptes de sulfate stannique (10).

Il existe sans doute un acide sulfatostannique $[\text{Sn}(\text{SO}_4)_2]\text{H}_2$, analogue à l'acide chlorostannique $(\text{SnCl}_4)_2\text{H}_2$, puisque des sulfatostannates tels que $[\text{Sn}(\text{SO}_4)_2]\text{K}_2$ ont

été obtenus (11). Pour le moment, nous ne savons rien sur la constitution ionique des solutions de sulfate stannique.

Remarquons au sujet de la solution réductrice employée, très chargée de sulfate de zinc donc très riche en ions parasites, que son potentiel réel est certainement différent de celui des solutions pures utilisées pour les déterminations de potentiel. L'écart ne doit cependant pas être suffisant pour permettre d'expliquer pourquoi la théorie des « aires caractéristiques » ne se vérifie pas pour le chlorure. De toute façon, il n'explique pas pourquoi le chlorure et le sulfate se comportent différemment.

Les conclusions pratiques de cette étude sont les suivantes : la mise en évidence de la lenteur de réduction des solutions de sulfate stannique diluées confirme l'exactitude de la méthode proposée pour le dosage du cuivre en présence d'étain (12). Enfin, il faut, ainsi qu'on le sait déjà, être extrêmement circonspect dans l'application des lois concernant la prévision des réactions, en évitant des généralisations imprudentes et en complétant ces lois de prévision par celles qui régissent les vitesses de réaction.

(1) LAURENT, Thèse, Pharmacie de Paris, 1901. — (2) ZINTL et RIENACKER, *Z. anorg. Chem.*, 1927, 161, 385. — (3) FOREES et RICHTER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1917, 39, 1146. — (4) PRYTZ, *Z. anorg. Chem.*, 1928, 172, 147. — (5) FÖRSTER et YAMASAKI, *Z. Elek.*, 17, 157. — (6) FOREES et BARTLETT, *J. Am. Chem. Soc.*, 1915, 37, 1201. — (7) HUEY et TARTAR, *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, 56, 2585. — (8) THIESSE, Thèse Sciences, Nancy, 1937. — (9) GUÉRON, *Ann. Chim.*, 1935, (11), 3, 225. — (10) MATHERS et ROTHROCK, *Ind. Eng. Chem.*, 1931, 23, 831. — (11) DRUCE, *Chem. News*, 1924, 122, 28. — (12) L. DOMANGE *Ann. Chim. Analyl.*, 1943, 25, 5.

N° 120. — Sur l'alcoolyse par une méthode polarimétrique et son application à l'étude de l'action de l'anhydride acéto-formique sur les phénols; par J. DUCASSE (13.4.45).

Poursuivant l'étude de l'alcoolyse par une méthode polarimétrique et ayant déjà montré en collaboration avec M. Vavon (1) le parallélisme existant entre les vitesses d'alcoolyse des alcools primaires, secondaires et tertiaires avec la saponification de leurs esters j'ai cherché, sur quelques exemples, si l'empêchement stérique joue le même rôle dans les deux phénomènes.

L'étude de l'alcoolyse du formiate de menthyle par l'isopropylcarbinol, le dipropylcarbinol et le diisopropylcarbinol donne des rapports de vitesses qui sont entre eux comme les nombres 1, 05, 0,25 dans les trois cas étudiés.

L'alcoolyse est beaucoup moins sensible à l'effet stérique que la saponification des phthalates acides de dibutylcarbinol et de dipseudobutylcarbinol dont les constantes de vitesse sont dans le rapport 1 et 1/140 (2).

D'autre part, j'ai mis en évidence l'effet polaire dans l'alcoolyse en déterminant les vitesses de menthololyse des acétates de phénols tels que l'acétate de thymyle, de phényle, de paranitrophénol et de salicyle qui sont entre eux comme les nombres 1, 1,2 et 5.

Enfin, utilisant la connaissance de l'inégalité des vitesses de menthololyse des formiates et acétates de phényle j'ai pu montrer dans la réaction de Béhal que l'anhydride acéto-formique donne avec les phénols un mélange de formiate et d'acétate où domine le formiate, fait qui avait échappé à l'auteur.

Influence de la structure dans l'alcoolyse des alcools secondaires : effet stérique.

J'ai choisi quatre alcools secondaires : l'alcool isopropylique, le cyclohexanol, le dipropylcarbinol et le diisopropylcarbinol.

Ces alcools sont au préalable soigneusement distillés sur du calcium. Le mélange soumis à l'alcoolyse comprend dans chaque cas du formiate de menthyle $\frac{N}{2}$ dissous dans l'oxyde de butyle, ainsi que l'alcool choisi dont la concentration est N (afin d'augmenter la vitesse de réaction) le catalyseur utilisé dissous dans le mélange est $\text{ClH } 0,12 \text{ N}$.

La réaction s'effectue dans le tube polarimétrique à la température maintenu constante et égale à 11°.

L'on suit la rotation en fonction du temps. La courbe représentant la variation du pouvoir rotatoire du mélange en fonction du temps permet la détermination des temps de réaction.

Ces temps sont (mesurés pour le quart de la réaction) :

Alcool isopropylique.....	7 h. 30	Cyclohexanol	6 h. 30
Diisopropylcarbinol	30 h.	Dipropylcarbinol	13 h.

Ces résultats montrent que l'effet de la structure est relativement faible dans l'alcoolyse, comparée à l'effet de structure dans les vitesses de saponification, cependant il est mesurable et l'activité du diisopropylcarbinol est 3 fois plus faible que celle du dipropylcarbinol.

Alcoolyse des esters phénoliques. Effets polaire.

J'ai cherché, en premier lieu, à réaliser la phénolyse, c'est-à-dire le déplacement du menthol dans le formiate de menthyle par divers phénols.

Cette réaction que je croyais mettre en évidence dans l'oxyde butyle en présence de ClH est extrêmement lente, les rotations observées sont à peine notables après plusieurs jours le mélange noircit. Par contre, j'ai étudié la mentholyse des esters phénoliques.

Les formiates de phénols s'obtenant difficilement purs, aussi après quelques essais j'ai porté mon choix sur les acétates plus faciles à purifier par lavage à la soude, mais les vitesses de réaction ont été très ralenties.

J'ai choisi quatre acétates :

L'acétate de phényle servant de référence, l'acétate de thymyle, de paranitrophénol et de salicyle.

Le mélange soumis à l'alcoolyse dans l'oxyde de butyle contient des quantités équimoléculaires d'acétate phénolique et de menthol soit $\frac{N}{2}$ ou $\frac{N}{4}$ suivant les solubilités, le catalyseur utilisé est toujours ClH 0,06 N.

La technique utilisée est celle déjà indiquée pour les alcools.

Voici les temps correspondants au $\frac{1}{8}$ de la réaction :

Acétate de phényle.....	75 h.	Acétate de paranitrophénol....	45 h.
		température 22° conc. $\frac{N}{2}$	
Acétate de phényle.....	125 h.	Acétate de thymyle	125 h.
		température 12° conc. $\frac{N}{2}$	
Acétate de phényle.....	125 h.	Acétate de salicyle	25 h.
		température 12° conc. $\frac{N}{4}$	

Ces temps montrent que l'effet polaire est relativement faible, cependant l'activité de l'acétate de paranitrophénol et de l'acétate de salicyle est environ 2 fois plus grande et 5 fois plus grande que celle de l'acétate de phényle.

L'influence de l'effet stérique et polaire est dans l'hydrolyse beaucoup plus faible que dans la saponification des mêmes esters.

Action de l'anhydride acéto-formique sur les phénols.

L'obtention des formiates d'alcools est particulièrement aisée quand on traite les alcools par l'anhydride acéto-formique (3).

Par contre, l'auteur indique que sa méthode ne convient pas pour la préparation des formiates de phénols car à la température où l'on opère l'anhydride mixte se décompose et l'on obtient uniquement l'acétate et non le formiate attendu.

Pour obtenir le formiate de phényle il existe le procédé de Steifert (4) qui consiste à traiter le phénol par l'acide formique et POCl_3 .

Auger a montré (5) que ce mélange ne contient que 33 0/0 de formiate que l'on peut isoler pur en éliminant le phénol en excès par le chlorure de benzyle.

Devant cette difficulté d'obtenir les formiates de phénols, j'ai cru qu'il serait utile de préciser la réaction de Béhal appliquée aux phénols.

Comme j'ai constaté que les vitesses d'alcoolyse des formiates sont beaucoup plus grandes que les vitesses d'alcoolyse des acétates, j'ai pensé pouvoir déceler dans le mélange obtenu en traitant le phénol par l'anhydride acéto-formique la présence de formiate de phényle. Pour cela, j'ai traité en particulier le phénol par l'anhydride mixte et maintenu le mélange à 70° pendant 12 heures, puis rectifié le produit de la réaction. On obtient ainsi un produit qui distille vers 81°-82° sous 14 mm.

Ce liquide soumis à la mentholyse présente une vitesse d'alcoolyse suivie au polarimètre qui s'éloigne beaucoup de celle de l'acétate de phényle et qui se rapproche de celle du formiate.

Il restait à doser dans ce mélange le formiate que l'étude de la vitesse d'alcoolyse avait révélé.

Dosage du formiate.

Pour réaliser ce dosage j'ai utilisé la méthode de Furhs (6) dont voici le principe : dans un mélange d'acide formique et d'acide acétique on dose la somme

$\text{HCOOH} + \text{CH}_3\text{COOH}$ par acidimétrie, puis on dose séparément dans le mélange l'acide formique par action du chlorure mercurique qui libère l'acide chlorhydrique suivant l'équation :



Technique suivie. — J'ai pris 0,960 g du mélange obtenu par la réaction de Béchamp (liquide bouillant à 81°-82° sous 14 mm); saponifié par la soude alcoolique en excès soit 10 cm³, 6 N (ébullition 2 h.); dosé par ClH, en présence de pourpre de bromocrésol insensible au phénol, la soude en excès; trouvé 4 cm³, 4 N de soude utilisée pour la saponification totale du formiate et de l'acétate contenus dans le mélange. J'ai ajouté de l'eau au mélange saponifié et distillé au quart pour entraîner l'alcool et le phénol. Enfin la solution ainsi obtenue et neutre est traitée par 4,5 g de Cl₂Hg en solution saturée, plus quelques cristaux de CH₃COONa, chauffée ensuite au bain-marie 15 minutes pour chasser CO₂. L'acide chlorhydrique libéré est dosé par la soude de titre connu, soit 3 cm³ N, Cl₂Hg servant de réactif. L'acide ainsi dosé provient de l'attaque du formiate de sodium par Cl₂Hg.

Il résulte de ces analyses que le mélange contenait :

Formiate de phényle 0,360 g; acétate de phényle, 0,190 g; soit 40 0/0 de formiate et 20 0/0 d'acétate, 40 0/0 de phénol non attaqué.

Conclusion. — L'anhydride mixte acéto-formique donne avec le phénol surtout le formiate correspondant dont la proportion pouvait sans doute être augmentée au détriment de la vitesse en opérant à température plus basse.

Il est intéressant de remarquer qu'une étude physico-chimique m'a permis d'éclairer une réaction chimique considérée comme impossible.

(1) *Bull. Soc. chim.* (5), t. 2, p. 194; C. R., 1944, 218, 412. — (2) VAVON et ZAREMSA *Bull. Soc. chim.*, 1931, 48, 1859. — (3) BEHAL, *Bull. Soc. chim.* (3), 1900, 33, 752. — (4) STEIFERT, *J. Prakt. chem.*, 2^e série, t. 31, p. 647. — (5) AUOER, C. R., 1904, 138, 799 A. — (6) FURHS, *Zeith. Ann. Chemie*, 1929, 78, 125 A.

N° 121. — Constitution et stabilité de l'hydroxyde cuivreux et des sels cuivreux; par Émile CARRIÈRE et Albert RAYNAUD (14.4.45).

En accord avec les propriétés physiques et chimiques de l'hydroxyde cuivreux, la formule attribuée à ce corps est $\left[\text{Cu}(\text{OH})_2 \right]_{-}^+ \text{Cu}$, celle du chlorure cuivreux étant $\left(\text{Cl}_2\text{Cu} \right)_{-}^+ \text{Cu}$.

Certains sels cuivreux sont les sels stables de cuivre tels que l'iodure cuivreux $\left(\text{CuI}_2 \right)_{-}^+ \text{Cu}$ le cyanure cuivreux $\left[(\text{CN})_2\text{Cu} \right]_{-}^+ \text{Cu}$, le thiocyanate cuivreux $\left[\text{S}(\text{CN})_2 \right]_{-}^+ \text{Cu}$.

L'étude des propriétés physiques de l'hydroxyde cuivreux conduit à lui attribuer une formule doublée $(\text{HO})_2\text{Cu}_2$.

Nous avons indiqué, dans un mémoire publié dans le *Bulletin de la Société Chimique de France* (1), que l'étude comparée des propriétés physiques de l'hydroxyde cuivreux et de l'hydroxyde cuivrique conduit à attribuer à l'hydroxyde cuivreux une formule doublée $(\text{HO})_2\text{Cu}_2$.

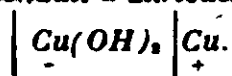
L'hydroxyde cuivreux, précipité pulvérulent, a une densité qui est égale à 1,46 fois celle de l'hydroxyde cuivrique, précipité pulvérulent.

L'hydroxyde cuivreux présente, vis-à-vis de l'eau, une capacité d'adsorption qui est quatre fois plus faible que celle de l'hydroxyde cuivrique. La vitesse de sédimentation est aussi plus de trois fois plus grande pour l'hydroxyde cuivreux que pour l'hydroxyde cuivrique.

Notons aussi que les sels cuivreux, notamment les hologénures, sont insolubles. Un changement de valence n'amène pas un pareil changement dans la solubilité, comme on peut l'observer pour les sels ferreux et les sels ferriques ou pour les sels stanneux et les sels tanniques. Les solubilités anormales telles que celles du chlorure d'argent dans l'ammoniaque, le cyanure de potassium ou le thiocyanate de potassium correspondent à la formation de sels complexes.

Une insolubilité anormale est l'indice comme les propriétés physiques ci-dessus mentionnées, d'un changement de constitution, d'une condensation par doublement de la molécule.

étude des propriétés chimiques conduit à attribuer à l'hydroxyde cuivreux la formule



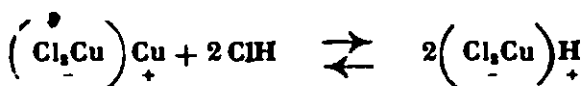
l'étude des propriétés chimiques de l'hydroxyde cuivreux s'accorde également avec cette conclusion. Le cuivre a pour numéro atomique 29; il possède trois orbitales plètes, l'orbite L avec 2 électrons, l'orbite K avec 8 électrons, l'orbite M avec 18 électrons; sur l'orbite N se trouve un seul électron; il apparaît donc que le cuivre devrait normalement être monovalent. La molécule de chlore libérée à l'anode, lors de l'électrolyse du chlorure de sodium avec électrodes en cuivre réagit sur deux électrons de cuivre monovalent. Les électrons de ces deux atomes sur les orbitales N

sont enlevés par le chlore et il y a formation du sel complexe $(\text{Cl}_2\text{Cu})_2\text{Cu}_+$ qui est le cuprochlorure cuivreux; telle est la constitution que nous attribuons au chlorure cuivreux. Par action de la soude, on obtient l'hydroxyde cuivreux qui est le cupro-

hydroxyde cuivreux $\left[(\text{HO})_2\text{Cu} \right] \text{Cu}_+$.

Reumann (2) a mis en évidence la formation de l'acide cuprochlorhydrique $(\text{Cl}_2\text{Cu})_2\text{H}_+$ dans la dissolution du chlorure cuivreux par l'acide chlorhydrique.

L'acide cuprochlorhydrique est l'acide correspondant au cuprochlorure cuivreux :



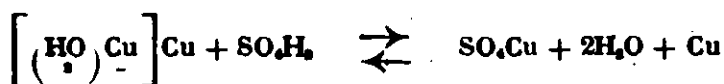
Les deux atomes de cuivre dans l'hydroxyde cuivreux ou dans le chlorure cuivreux seraient, selon nos conceptions, liés par électrovalence.

On attribuait à l'hydroxyde cuivreux la formule simple $(\text{HO})\text{Cu}$, cet hydroxyde devrait être plus basique que l'hydroxyde cuivrique $(\text{HO})_2\text{Cu}$. C'est l'inverse que

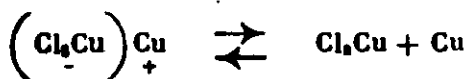
l'on constate, en accord avec la formule que nous proposons $\left[(\text{HO})_2\text{Cu} \right] \text{Cu}_+$. Le

carbonate cuivreux est entièrement dissocié en hydroxyde cuivreux faiblement acide et anhydride carbonique, tout comme l'est le carbonate d'aluminium en hydroxyde d'aluminium et anhydride carbonique. Un sel cuivrique traité par le carbonate de sodium donne lieu à la formation de carbonate basique de cuivre. La décomposition spontanée du carbonate cuivreux a été mise à profit par Reumann (3) pour l'obtention de l'hydroxyde cuivreux. Selon le procédé de préparation de cet auteur, du sulfate de cuivre dans une solution concentrée de chlorure de sodium est réduit par l'anhydride sulfureux. Après élimination de l'anhydride sulfureux par chauffage, l'addition de carbonate de sodium provoque la précipitation de l'hydroxyde cuivreux jaune.

Il nous semble encore que des acides en solution étendue, tels que les acides chlorhydrique, sulfurique, azotique, phosphorique, attaquent l'hydroxyde cuivreux avec production d'un sel de cuivre bivalent et d'un dépôt rouge de cuivre. Cette observation met en évidence que le cuivre existe dans la molécule d'hydroxyde cuivreux, sous deux formes différentes, dont l'une est transformée en sel de cuivre bivalent et l'autre est libérée suivant l'équation :



Modlander et Storbeck (4) ont aussi observé, qu'à 100°, l'eau, agissant sur le chlorure cuivreux, donne en même temps que la réaction d'hydrolyse engendrant l'hydroxyde cuivreux, la décomposition en chlorure cuivrique et en cuivre :



La lumière favorise cette réaction de dédoublement, qui correspond à la rupture de l'électrovalence par échange d'un électron. Par l'emploi de la formule simple, on est conduit à faire réagir deux molécules l'une sur l'autre, ce qui n'est pas satisfaisant :



Stabilité des sels cuivreux et de l'hydroxyde cuivreux.

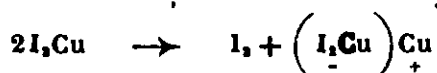
L'action des acides fait apparaître que la liaison des deux atomes de cuivre par électrovalence n'est pas très solide. Toutefois l'oxyde cuivreux se trouve dans la nature, c'est la cuprite et l'hydroxyde cuivreux sec se conserve bien, à l'abri de l'air.

Urbain et Senechal, dans *L'introduction à la Chimie des Complexes* (p. 418 à 420), déclarent qu'il existe entre les concentrations des sels cuivreux $\left(\text{Cu}^+\right)$ et cuivriques $\left(\text{Cu}^{++}\right)$ en équilibre la relation :

$$\left(\text{Cu}^{++}\right) = 2 \cdot 10^4 \left(\text{Cu}^+\right)$$

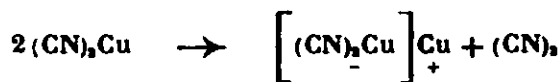
La quantité de sel cuivreux serait donc négligeable en comparaison de la quantité de sel cuivrique.

Il existe pourtant diverses catégories de sels pour lesquels la forme stable est la forme cuivreuse. C'est ainsi que l'iodure cuivrique se dissocie spontanément en iodure cuivreux et en iode.



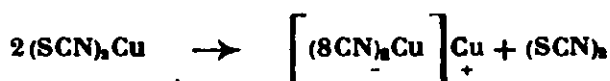
Cette réaction est mise à profit, d'une manière courante, pour le dosage du cuivre par iodométrie.

De même, le cyanure cuivrique se décompose en cyanure cuivreux et en cyanogène :



Cette décomposition a été utilisée par Bellet (5) pour l'obtention du cyanogène.

Le thiocyanate de cuivre se décompose selon la méthode de Kaufmann et Keller (6) en thiocyanate cuivreux et thiocyanogène :



La formation de sulfate cuivreux a été observée par divers expérimentateurs dans des conditions variées.

Cundall (7) mentionne la production intermédiaire de sulfate cuivreux dans l'attaque du cuivre par l'acide sulfurique concentré.

Fischer (8) a observé la formation de sulfate cuivreux, au cours de l'électrolyse d'une solution d'acide sulfurique ou de sulfate de cuivre avec des électrodes en cuivre.

Forster et ses collaborateurs (9) ont montré que le cuivre se dissout dans les solutions chaudes de sulfate de cuivre en donnant du sulfate cuivreux.

En résumé, la liaison par électrovalence de deux atomes de cuivre, dans l'hydroxyde cuivreux, selon la formule $\left[(\text{OH})_2\text{Cu}\right]^+\text{Cu}^+$ permet d'interpréter simplement les propriétés physiques et chimiques de cet hydroxyde et des sels qui en dérivent.

(1) CARRIERE et RAYNAUD, *Bull. Soc. Chim.*, 1944, 11, 831. — (2) NEUMANN, *Monatsh.*, 1894, 10, 493. — (3) RUSSELL, *Chem. News*, 1893, 68, 308. — (4) BODLANDER et STORECK, *Z. Anorg. chem.*, 1902, 81, 1 et 459. — (5) BELLET, Thèse, Paris, 1933. — (6) KAUFMANN et KELLER, *Ber.*, 1934, 67, 944. — (7) CUNDALL, *J. Chem. Soc.*, 1914, 108, 60. — (8) FISCHER, *Z. Electrochemie*, 1904, 10, 427. — (9) FORSTER et SEIDEL, *Z. anorg. chem.*, 1897, 14, 106.; FORSTER et GOFFETTI, *Z. Electrochemie*, 1904, 10, 376.; FORSTER et BLANEERBERG, *Ber.*, 1906, 39, 4429.

N° 122. — Dosage par réduction des mélanges de molybdates et de vanadates alcalins; par Émile CARRIÈRE et Albert DAUTHEVILLE (14.4.45)

L'anhydride sulfureux en milieu sulfurique réduit le vanadate au degré hypovanadique O_2V_2 .

La réduction par le zinc et l'acide sulfurique, sous certaines conditions, réduit le molybdate au degré O_2Mo_3 et le vanadate au degré O_2V_2 .

La réduction du vanadate, par l'anhydride sulfureux en milieu sulfurique, conduit au degré hypovanadique O_2V_2 (1).

La réduction par le zinc et l'acide sulfurique conduit au degré vanadeux O_2V_3 , à condition que le rapport du volume d'acide sulfurique pur en centimètres cubes, au poids du zinc en grammes soit inférieur à 1,8; la réduction devant dépasser une durée d'une heure (2). Le degré de réduction est déterminé au moyen d'une solution de permanganate de potassium à 3,16 g par litre. Nous avons constaté que la réduction du molybdate par l'anhydride sulfureux est essentiellement liée à l'acidité de la solution. Pour une acidité sulfurique normale, la réduction est faible; pour une acidité correspondant à 25 0/0 ou 30 0/0 d'acide sulfurique, la réduction est nulle. Les mêmes remarques sont valables dans le cas de la réduction en présence d'acide phosphorique. La réduction d'un molybdate par le zinc et l'acide sulfurique conduit à l'oxyde O_2Mo_3 (3).

Nous avons étudié la réduction des mélanges de molybdates et de vanadates alcalins par l'anhydride sulfureux; puis par le zinc et l'acide sulfurique. Nous avons utilisé des solutions titrées de molybdates et de vanadates de sodium.

Réduction du mélange de molybdate et de vanadate de sodium par l'anhydride sulfureux.

L'anhydride sulfureux ne réduit que le vanadate au degré hypovanadique O_2V_2 , à condition que l'acidité de la solution corresponde à 25 0/0 ou 30 0/0 d'acide sulfurique. Après avoir acidifié la solution, dans ces conditions, la réduction est effectuée, en faisant barboter l'anhydride sulfureux provenant d'un siphon dans la solution à réduire, pendant 8 à 10 minutes. L'anhydride sulfureux est éliminé ensuite, par une ébullition d'une dizaine de minutes. On pratique le dosage par la solution titrée de permanganate de potassium. Les résultats obtenus figurent dans le tableau suivant, où nous avons inscrit les nombres de cm^3 de permanganate de potassium correspondants à la seule réduction du vanadate.

Nombre de cm^3 de MnO_4K N/10 calculés	14	17	17	17
Nombre de cm^3 de MnO_4K N/10 trouvés	14,8	17,1	17	17,4

Réduction du mélange de molybdate et de vanadate de sodium par le zinc et l'acide sulfurique.

La réduction du vanadate de sodium par le zinc et l'acide sulfurique conduit au degré vanadeux O_2V_3 .

La réduction du mélange de vanadate de sodium et de molybdate de sodium par le zinc et l'acide sulfurique conduit au degré hypovanadeux O_2V_2 .

La réduction par le zinc et le dosage par la solution titrée de permanganate de potassium sont effectués en atmosphère carbonique.

On détermine, tout d'abord, par un essai à blanc, la correction très faible à apporter au volume de permanganate trouvé expérimentalement, par suite des impuretés du zinc et de l'acide sulfurique.

Il faut, pour que le palier de réduction correspondant au degré hypovanadeux soit atteint, que la réduction dure au moins 1 h. 30, la température étant maintenue entre 60° et 80°.

Pour réaliser ces conditions, il faut que la valeur du rapport du nombre de cm^3 d'acide sulfurique pur au poids du zinc en grammes soit inférieure à 1,7, ainsi que cela ressort du tableau suivant, où figurent les résultats d'expériences dans lesquelles nous avons modifié les proportions relatives de molybdate et de vanadate de sodium analysés.

Masse de O_2Mo en g	Masse de O_2V_2 en g	Volume total en cm^3	Volume de SO_4H_2 pur en cm^3	Masse de zinc en g	Durée de réduction	Erreur 0/0	Rapport $cm^3 SO_4H_2$ gr zinc
0,0755	0,0547	230	36	22	1 h. 45	0,6	1,7
0,1510	0,0547	230	36	22	2 h.	1	1,7
0,0755	0,1094	230	36	25	2 h.	0,7	1,6
0,0748	0,0548	100	9	2	40 min.	50	4,5
0,1497	0,0548	65	7	4	1 h. 50	3	1,75
0,0755	0,1094	120	30	17	1 h. 15	5	1,8
0,0748	0,0548	95	10,5	7	1 h. 45	0,7	1,6

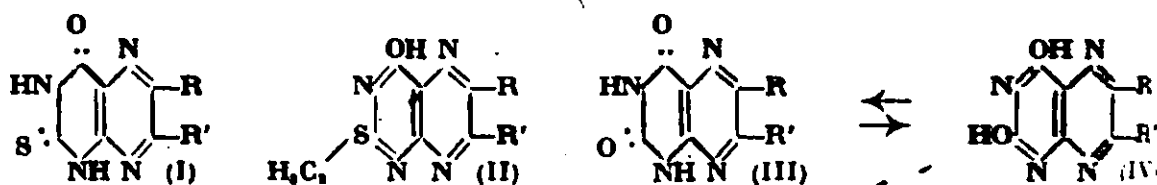
On peut, à l'aide des deux dosages qui viennent d'être exposés, analyser un mélange de vanadate et de molybdate alcalins.

La réduction par l'anhydride sulfureux permet de déterminer la masse de vanadate. Celle-ci connue, on peut, à l'aide de la réduction par le zinc et l'acide sulfurique, déduire la masse de molybdate.

(1) EDGAR, *Z. anorg. Chem.*, 1908, 58, 74 et 375. — (2) GUIZER, *Ann. Chim.*, 1941, B (11^e série), 9 et Thèse de la Faculté des Sciences de Montpellier, 1939. Imprimerie de la Charité, p. 30 à 32. — (3) CARRIÈRE et LAUTIE, *C. R.*, 1932, 194, 1167.

N° 123. — Étude sur les ptérines de synthèse II. — Étude physico-chimique des thiophtérines; par Michel POLONOVSKI, Sylvanie GUINARD, Marcel PESSON et Roger VIEILLEFOSSE (16.4.45).

Parmi les thiophtérines précédemment décrites par M. Polonovski, R. Vieillefosse et M. Pesson (1), les unes, du type I, homologues soufrés des ptérines naturelles ne présentent aucune fluorescence en solution quel que soit le pH, alors que d'autres, du type II, sont douées d'une intense fluorescence bleue ou verte suivant la nature des substituants à l'instar des ptérines dérivées du type III, dans lesquelles le soufre en position 2 est remplacé par un oxygène.



Si on oxyde ces 2-thiophtérines (I) par le perhydrol, en milieu alcalin, on libère l'atome de soufre sous forme d'acide sulfurique et l'on voit apparaître une fluorescence analogue à celle des ptérines naturelles.

Pour expliquer la non fluorescence des thiophtérines initiales, nous avons mis en cause la différence de structure du noyau pyrimidique provoquée par la présence de l'atome de soufre en position 2.

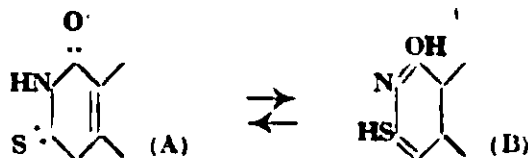
Dans les composés du type II, le soufre est sous la forme sulfure C-S-R. Il en résulte la présence de trois doubles liaisons en position conjuguée dans le noyau pyrimidique, comme dans les 2,6-dihydroxyptérines (IV) et, par suite, l'apparition de la fluorescence. Au contraire, dans les composés du type I, nous avons une forme thione C = S avec disparition du système des trois doubles liaisons en position conjuguée et, par suite, de la fluorescence.

Nous avons, dans le présent travail, cherché à étayer cette hypothèse par l'étude physico-chimique comparée de ces dérivés et des ptérines désulfurées, notamment de leurs spectres d'absorption et de leur fluorescence.

L'étude des spectres d'absorption ultra-violet nous montre l'existence de deux bandes caractéristiques. La première qui comprend la raie 3650 Å du mercure, susceptible d'exciter la fluorescence, se retrouve dans tous les composés étudiés. Au contraire, la seconde beaucoup plus intense, est très nettement déplacée vers les courtes longueurs d'onde lorsqu'on passe des 2-thio-ptérines (I) aux dérivés fluorescents et en particulier aux 2-alkoyl-thio-ptérines (II). Cette bande peut donc être attribuée au noyau pyrimidique puisque c'est sur ce noyau que portent les différences de structure présumées, différences qui se trouvent par là même confirmées.

D'autre part on a constaté, surtout dans la série R = R' = H que la fluorescence très intense en milieu alcalin devenait très faible en milieu acide. Cette différence serait, là aussi, en accord avec le passage d'une forme lactime, dans le premier cas, à une forme lactame dans le second cas, sous l'influence du pH. Dans le cas particulier des composés éthyl-thio, cette transformation n'entraîne la disparition que d'une double liaison (en 1-6). Deux doubles liaisons ne suffiraient donc pas à assurer la fluorescence.

Il pouvait, cependant, paraître surprenant qu'il n'y eut pas, dans le cas des 2-thiophtérines, apparition, même en quantité infime, de la forme thiol (B) en équilibre avec la forme thione (A) et, par suite, existence d'une légère fluorescence.



En fait, il est bien probable qu'il doit se former un peu de forme thiol quoique avec prédominance de la forme thione. Mais un autre mécanisme doit alors intervenir pour empêcher malgré tout l'apparition de la fluorescence.

F. Perrin (4), en 1927, a mis en évidence l'action antifuorescente de certaines substances telles que iodures, sulfures, sulfocyanures, propriété qui a été étendue par Privault (5) à différents composés organiques et spécialement à la thiourée; ce phénomène semble lié, d'après les auteurs précédents, au pouvoir antioxygène de ces corps. Les molécules inhibitrices, très facilement oxydables, perdraient aisément un électron qui pourrait désactiver par choc les molécules excitées, et produire ainsi leur retour à l'état initial sans émission lumineuse: l'énergie d'activation serait dissipée en énergie d'arrachement de l'électron et en énergie cinétique.

Il nous a paru intéressant d'étudier l'action inhibitrice de la thiourée, matière première de la synthèse des thioptérines, sur la fluorescence des 2-alcoyl-thio et des 2-oxypptérines. Nous avons ainsi montré l'existence d'un pouvoir inhibiteur de la thio-urée, alors que l'urée est pratiquement inactive; les 2-thioptérines qui possèdent le même groupement thione (*) ont une action inhibitrice encore plus importante.

Nous sommes donc en droit de conclure que même si la forme thiol existe en équilibre avec la forme thione dans les solutions de 2 thioptérines, la fluorescence ne peut pas apparaître puisque la forme thione l'inhiberait.

Ces recherches nous ont, en outre, permis d'apporter une série d'arguments en faveur de l'identité des produits de désulfuration des 2-thioptérines par le perhydrol et des 2-hydroxyptérines de Kuhn (2) et Ganapati (3), obtenues par synthèse en remplaçant la thiourée par l'urée; ces résultats viennent s'ajouter aux arguments d'ordre chimique (points de fusion-dosages d'azote) donnés dans le mémoire précédent (1).

Pour les deux séries de produits, nous trouvons aux erreurs d'expérience près, les mêmes courbes d'absorption (fig. 1 et 2), dans les mêmes conditions expérimentales. Pour ceux d'entre eux qui sont solubles en milieu acide (2.6-dioxo-1.6.2.3-tétrahydroptéridine et lumazine de Kuhn obtenue par désulfuration de la 2-thio-6 oxo-1.6.2.3-tétrahydroptéridine), une étude purement qualitative des courbes d'absorption en milieu acide a permis de constater qu'il ne subsistait qu'une seule bande identique située à 3230 Å.

Enfin les courbes de fluorescence en fonction du pH sont identiques pour les deux corps cités plus haut (fig. 3).

Nous pouvons donc conclure en réunissant tous ces caractères à l'identité des deux séries de corps envisagés.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1° Absorption ultra-violette.

Technique. — Les spectres d'absorption de ces diverses substances ont été obtenus au moyen d'un spectrographe Zeiss à optique de quartz, la source utilisée était une lampe à hydrogène, à spectre continu fonctionnant sous 75 mA, 1000 V. Sur une même plaque, nous avons enregistré successivement les spectres des différentes solutions à étudier, sous des épaisseurs de 1 et 2,5 mm. Pour mesurer les coefficients d'absorption, nous avons employé la méthode classique de la photométrie photographique (6), comparant les spectres des solutions à des spectres étalons obtenus après passage du faisceau lumineux à travers des réducteurs d'intensité de densités connues.

Préparation des solutions. — Les différentes ptéridines, desséchées sous vide à 130° sont dissoutes en quantité exactement déterminées dans l'eau bidistillée grâce à l'addition de la quantité de soude juste suffisante.

A partir de ces solutions mères nous avons préparé des solutions tamponnées, plus diluées, à la concentration de 10^{-4} g/cm³ et à pH 10; les solutions tampons, préparées suivant la technique de Clark et Lubs (*) étaient parfaitement transparentes dans l'ultra-violet moyen.

Mesures. — Les spectres ont été enregistrés au microphotomètre de Sannier; les courbes expriment l'absorption en fonction de la longueur d'onde par les déviations du galvanomètre; elles sont reproduites figures 1 et 2.

Nous y retrouvons, comme il a été stipulé plus haut, une bande sensiblement constante pour tous les composés étudiés et qui comprend la raie 3650 Å du mercure

(*) Nous avons vérifié que la thiourée, comme d'ailleurs les 2 thioptérines, ne donne pas les réactions chimiques des thiols, ce qui prouverait également qu'il n'y aurait, au maximum, que des traces de forme thiol non décelables chimiquement.

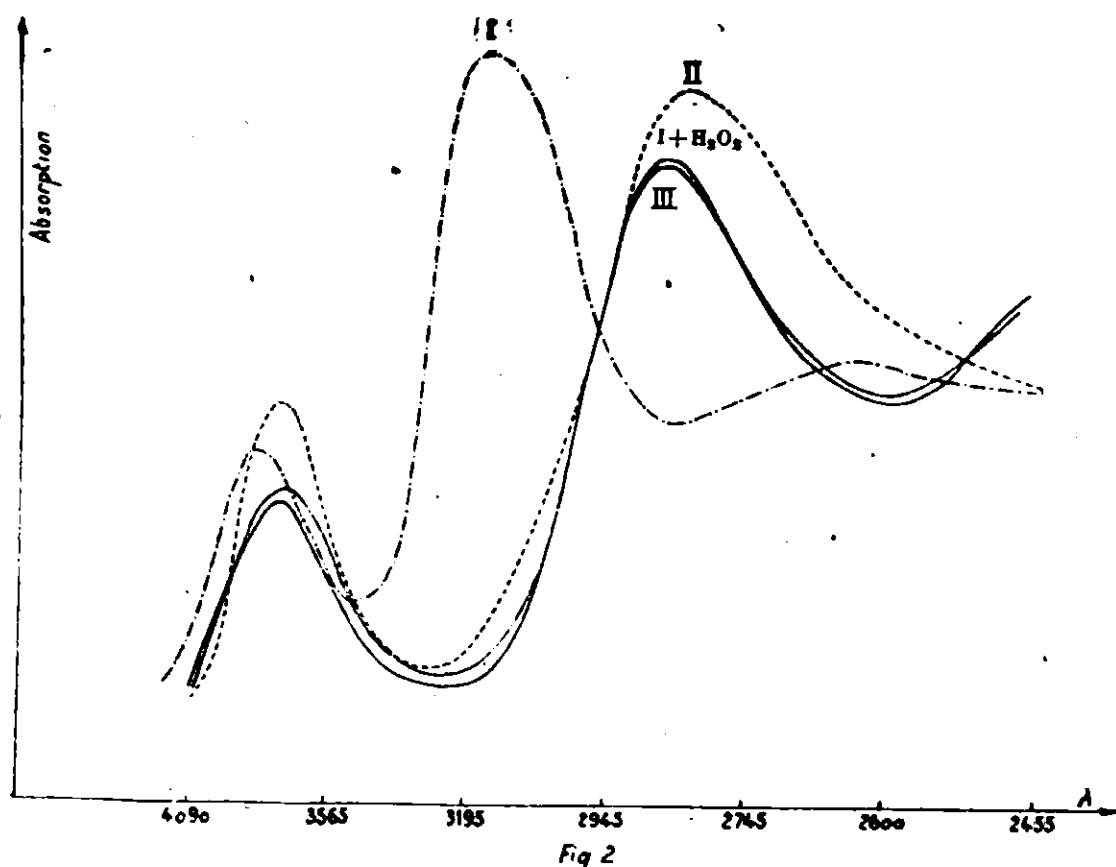
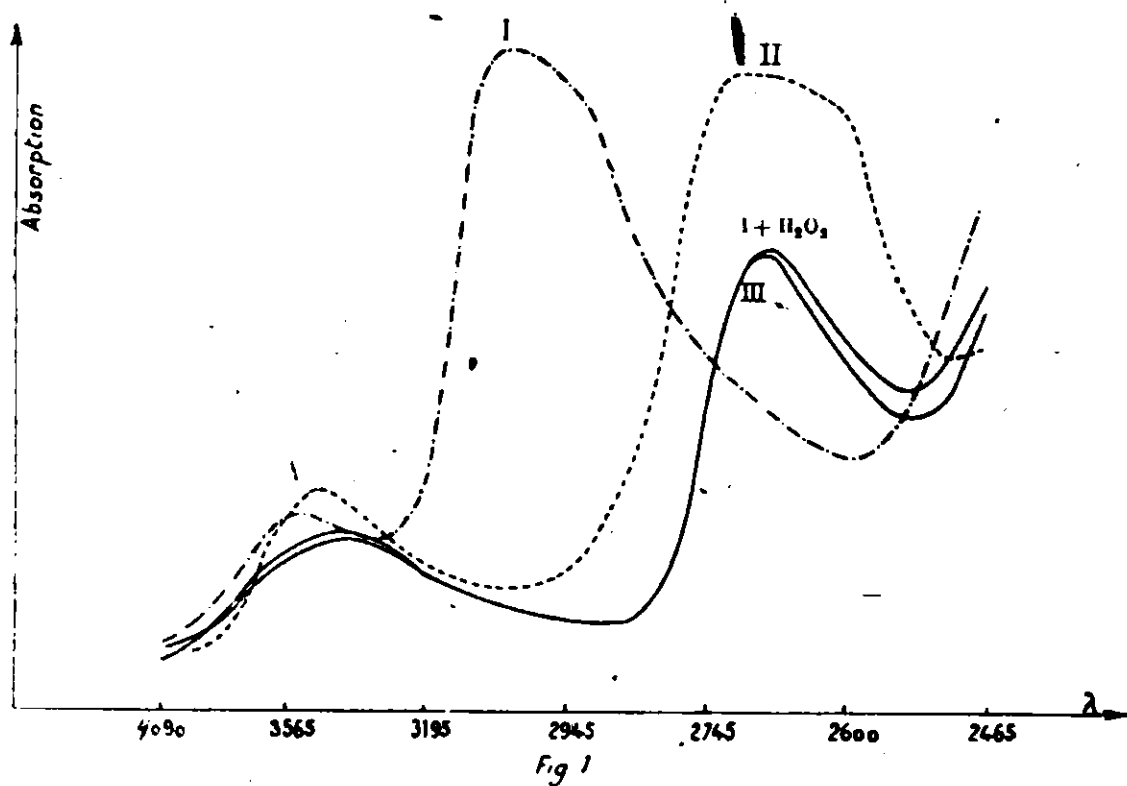
(*) Voir E. DARMOIS *Journ. de Phys. et du Radium*, 1923, 4, 483.

La seconde bande est au contraire variable. Nous en avons déterminé les caractéristiques.

Si l'on appelle ϵ le coefficient d'absorption correspondant à une longueur d'onde, ϵ_m le coefficient moléculaire :

$$E. = \frac{1}{lC} \log \frac{I_0}{I}$$

$$\epsilon_m = \frac{1}{lC_m} \log \frac{I_0}{I}$$



I_0 et I représentant les intensités lumineuses avant et après passage à travers cm , de solution à la concentration de $C \text{ g/cm}^3$ ou $C \text{ mol/l}$. Les valeurs de ϵ sont résumées dans le tableau I.

TABLEAU I.

	λ_{max}	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	ϵ_m
1° $R = R' = H$ (fig. 1).			
2 thio-6-oxo-1.6.2.3 tétrahydroptéridine I	8065 Å	0,72	18.200
Produit d'oxydation par H_2O_2	2700	0,10	1.700
2 éthylthio 6-hydroxyptéridine II	2715	0,87	18.800
2.6-dihydroxyptéridine IV	2700	0,09	1.500
2° $R = R' = C_6H_5$ (fig. 2).			
2 thio-6-oxo-8.9 diphenyl-1.6.2.3 tétrahydroptéridine (I)	3180 Å	0,79	37.800
Produit d'oxydation par H_2O_2	2870	0,42	13.800
2 éthylthio-6-hydroxy-8.9-diphénylptéridine (II)	2840	1,05	87.800
2 dihydroxy-8.9 diphénylptéridine IV	2870	0,88	12.000

2° Etude de la fluorescence.

Les solutions préparées précédemment, sauf les 2-thio dérivés non fluorescents, ont été diluées à 10^{-5} g/cm^3 et tamponnées de pH 1 à 10 suivant l'échelle de Clark et Lubs. Le spectre de fluorescence présente pour toutes ces substances une large bande d'émission qui s'étend du violet au delà du jaune et est peu caractéristique du corps étudié. Pour chacun on a comparé l'intensité de fluorescence d'une solution, à un pH donné, à la solution du même composé à pH 10 prise comme étalon. La variation de cette intensité relative s'exprime en fonction du pH par les courbes de la figure 3.

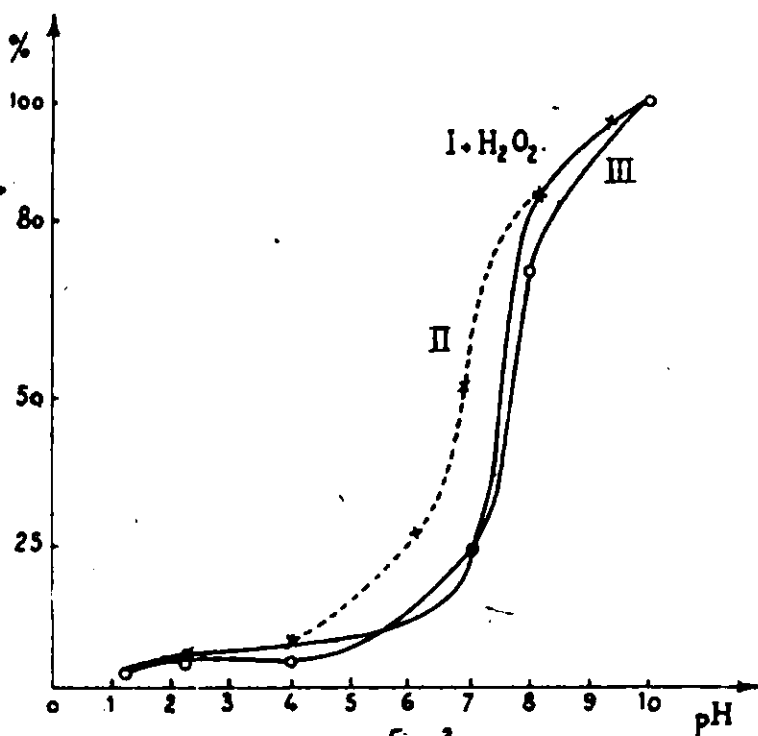


Fig 3

Dans le cas des composés de la première série, $R = R' = H$, on obtient des courbes en S, analogues aux courbes de neutralisation; ces courbes sont superposables pour les produits d'oxydation de la 2-thio-6-oxy-1.6.2.3 tétrahydroptéridine et la 2.6-dioxy-1.6.2.3 tétrahydroptéridine, ce qui apporte un argument supplémentaire en faveur de leur identité. On remarque, en outre, que la fluorescence est intense en milieu alcalin et très faible en milieu acide; pour les solutions à pH 1,2, l'intensité de la fluorescence est égale à 3/100 de celle de la solution étalon.

Le problème est plus complexe dans le cas des composés 8.9-diphényliques. Seul le composé thioéthylé (II) se comporte de façon analogue aux corps de la série précédente. La courbe de variation de l'intensité relative en fonction du pH est une courbe en S, mais en milieu acide (pH = 1,2) l'intensité de fluorescence au lieu de devenir nulle est égale à 45 0/0 de celle de la solution étalon (*). Le dérivé

(*) A l'état solide, ce corps a une fluorescence bleu intense, alors que les autres composés étudiés ne sont pas fluorescents.

obtenu par oxydation par l'eau oxygénée de la 2-thio-6-oxo-8.9-diphényl-1.6.2.3 et la 2.6-dihydroxy-8.9-diphényl ptéridine ont une fluorescence dont l'intensité est sensiblement constante pour des valeurs de pH de 1 à 6 (les courbes correspondant à celles de la figure 3 seraient des horizontales). En milieu alcalin, le maximum de la bande de fluorescence dans le spectre se déplace vers les grandes longueurs d'onde. Qualitativement lorsque le pH varie de 1 à 10, la fluorescence passe du bleu violet au bleu vert.

3° Inhibition de la fluorescence.

a) *Action de la thiourée et de l'urée.* — Nous avons étudié systématiquement, en fonction de la concentration en thiourée, les variations d'intensité de fluorescence des ptérides du type II et III.

Nos mesures ont été faites comme précédemment en comparant à l'intensité de fluorescence d'une solution étalon contenant 10^{-4} g/cm³ de ptérine, des solutions auxquelles nous avons ajouté des quantités croissantes d'inhibiteur; la concentration maxima en thiourée correspond à une solution saturée, soit 0,06 g/cm³ à 15°; nous avons vérifié que le pH des solutions n'était pas modifié par addition de thiourée.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau II où la concentration en thiourée est exprimée en grammes par cm³ et en molécules par litre; K représente le rapport des intensités de fluorescence des solutions étudiées à la solution étalon.

TABLEAU II.

Concentration		K			
g/cm ³	Mol/l	R = R' = H		R = R' = C ₆ H ₅	
		II	III	II	III
0	0	1	1	1	1
0,6.10 ⁻⁴	0,078	—	0,75	0,85	0,90
3 —	0,036	0,85	0,45	—	—
12 —	0,15	0,45	0,19	0,32	0,41
30 —	0,39	0,26	0,09	0,15	0,25
60 —	0,78	0,14	0,0450	0,12	0,14

On voit que la fluorescence est presque totalement inhibée par la thiourée puisque l'intensité d'une solution saturée en thiourée peut être réduite à 4,5 0/0 de celle de la solution étalon. Il est probable que nous aurions une extinction complète si nous avions pu réaliser des concentrations plus fortes en thiourée.

Parallèlement, nous avons étudié l'action de l'urée sur des solutions de 2.6-dioxy-1.6.2.3-tétrahydropptérine dans les mêmes conditions de concentration 10^{-4} g/cm³; l'urée étant beaucoup plus soluble que la thiourée, nous avons pu obtenir une solution saturée correspondant à 0,48 g/cm³ à 15°.

Dans ces conditions, le rapport d'intensité de fluorescence d'une solution saturée en urée à la solution étalon est voisine de 1 (0,98), l'écart observé étant de l'ordre des erreurs expérimentales. La méthode électrophotométrique plus précise que la méthode photométrique utilisée par nous dans les expériences précédentes sur la fluorescence nous a permis de confirmer ce résultat et de montrer que la fluorescence des solutions n'était pas modifiée par addition d'urée. Ce corps à la concentration de 0,48 g/cm³ n'a donc aucune action inhibitrice alors que la thiourée, pour des concentrations 800 fois plus faibles, diminue la fluorescence de 25 0/0;

b) *Action des 2-thioptérines.* — Pour étudier l'action des 2-thioptérines, nous nous sommes trouvés en présence de deux difficultés: leur faible solubilité d'une part, leur coloration jaune d'autre part. La comparaison des intensités de fluorescence des composés des types II et III avant et après addition de 2-thioptérines n'avait de sens que pour des quantités très faibles de thioptérine. Aussi, avons-nous dû effectuer nos mesures à l'électrophotomètre de Meunier qui permet d'apprécier de faibles différences d'intensité. Cet appareil avait été préalablement étalonné sur des solutions de ptérides dont la fluorescence avait été étudiée précédemment.

Les résultats, consignés dans le tableau III montrent que le pouvoir inhibiteur

TABLEAU III.

Concentration		K	
gr/cm ³	Mol/l	II	III
0,05.10	0,0014	0,75	0,72
0,1	0,0028	—	0,65
0,2	0,0056	0,65	0,55

des 2-thioptérines est plus grand que celui de la thiourée; pour obtenir les mêmes valeurs de K avec la thiourée et avec la 2-thioptérine il suffit d'une concentration moléculaire en thioptérine 50 fois plus faible que la concentration en thiourée.

Nous avons vérifié qu'au cours de toutes ces inhibitions on pouvait faire réapparaître la fluorescence par dilution de la solution avec de l'eau distillée, comme l'a signalé F. Perrin.

(1) M. POLONOVSKI, R. VIELLEFOSSE et M. PESSON, *Bull. Soc. Chim.*, 1945, 12, p. 78. — (2) R. KUHN et A. H. COOK, *Ber.*, 1937, p. 761. — (3) K. GANAPATI, *J. Indian Chem. Soc.*, 1937, 14, 627. — (4) F. PERRIN, *C. R. Acad. Sc.*, 1927, 184, 1121. — (5) H. PRIVAULT, *C. R. Acad. Sc.*, 1927, 184, 1120. — (6) FABRY et BUISSON, *J. Phys. Radium*, 1913, 3, 197.

N° 124. — Nouvelle méthode de détermination des diamètres atomiques; par MM. G. E. DJOUNKOVSKY et S. KAVOS (19.4.45).

Présentation d'une formule empirique :

$$Z_1 \times (r_k)_{Z_1}^2 = Z_2 \times (r_k)_{Z_2}^2$$

permettant, pour la première fois, de déterminer les diamètres atomiques de tous les éléments d'une manière unifiée.

Les derniers travaux de MM. Mauguin, Wyart, Chaudron, Hume-Rothery, Pauling..., ont montré que l'on peut voir les différentes réactions chimiques, métallurgiques et cristallographiques à travers la notion de dimensions des atomes dans leurs différents états.

Nous pré-entons aujourd'hui une formule qui permet de déterminer les diamètres atomiques de tous les éléments, connaissant le diamètre atomique de l'un d'eux.

On entendra par diamètre atomique, le diamètre du niveau d'énergie portant les électrons de valence de l'élément considéré, chaque niveau d'énergie pouvant être assimilé à une sphère d'action. (Notion ayant permis aux cristallographes de donner les mesures des diamètres atomiques de certains éléments.)

On utilise dans notre travail la constance des rapports des diamètres des niveaux énergétiques successifs.

Les niveaux d'énergie correspondant aux valeurs suivantes du nombre quantique principal n :

$$n = 1 \quad n = 2 \quad n = 3 \quad n = 4 \quad n = 5 \quad n = 6 \quad n = 7$$

étant généralement désignés par les lettres :

$$K \quad L \quad M \quad N \quad O \quad P \quad \text{et} \quad Q,$$

nous aurons, si l'on prend pour unité la valeur du diamètre du niveau K, l'ensemble des rapports suivants :

n = 1	Ø	K = 1
n = 2	Ø	L = 4
n = 3	Ø	M = 9
n = 4	Ø	N = 16
n = 5	Ø	O = 25
n = 6	Ø	P = 36
n = 7	Ø	Q = 49

Cette constance permet, connaissant le diamètre atomique d'un élément, c'est-à-dire le diamètre de son niveau d'énergie extérieur, d'exprimer la valeur du niveau énergétique K de cet élément.

Inversement, connaissant la valeur du diamètre du niveau énergétique K, on pourra définir le diamètre atomique de l'élément.

Jusqu'à maintenant, on a déterminé les diamètres atomiques par les méthodes suivantes :

- d'après la vitesse de diffusion des métaux dans le mercure;
- d'après l'indice de réfraction des gaz;
- par application de la théorie cinétique des gaz;
- par l'étude des spectres de bandes;
- et par l'analyse des substances solides aux rayons « X ».

Cette dernière méthode, qui est précise et absolue pour certains corps, n'a pu donner cependant les diamètres atomiques de tous les éléments.

En reprenant la question, nous avons trouvé qu'en appliquant la formule :

$$Z_1 \times (r_k)_{Z_1}^2 = Z_2 \times (r_k)_{Z_2}^2 \quad (1)$$

nous arrivons à des résultats pratiquement intéressants, parce que, connaissant le diamètre atomique d'un élément, nous pouvons déterminer les diamètres atomiques des autres éléments.

Mais, bien entendu, pour passer d'un élément quelconque à un élément se trouvant sur un niveau énergétique différent, il faut tenir compte des corrections à apporter en fonction des différences de densité des nuages électroniques.

Ces corrections représentent le contenu de notre prochaine publication.

Dans l'équation (1) Z_1 et Z_2 représentent les numéros atomiques des éléments choisis, et $(r_k)_1$ et $(r_k)_2$ les rayons des niveaux énergétiques K de ces mêmes éléments.

Pour avoir le rayon de l'élément choisi, autrement dit le rayon de sa couche périphérique, il faut multiplier $(r_k)_2$ par le carré du nombre quantique principal n de l'élément considéré.

$$(r_{\text{atom}})_2 = (r_k)_2 \times n^2$$

Comme le montre la pratique, pour les éléments alcalins et alcalino-terreux, on peut calculer le diamètre atomique de tous les éléments d'une même famille à partir du diamètre atomique de l'un d'eux.

Par exemple, en partant du rayon atomique du lithium, déterminé par Bragg et confirmé par Goldschmidt et Pauling, nous déterminons par cette formule le rayon atomique du sodium.

$$\text{Lithium } z = 3 \quad n = 2$$

$$r_{\text{atom}} = 1,5 \text{ \AA} \quad r_k = \frac{1,5}{n^2} = 0,375 \text{ \AA}$$

$$\text{Sodium } z = 11 \quad n = 3$$

$$r_k = \sqrt{(0,375)^2 \times \frac{11}{3}} = 0,195 \text{ \AA}$$

$$r_{\text{atom}} = r_k \times n^2 = 1,755 \text{ \AA}$$

et le rayon atomique donné par Bragg est : $r = 1,77 \text{ \AA}$

Les diamètres des divers éléments ont été déterminés de la manière suivante :

1° Pour les éléments alcalins et alcalino-terreux, nous avons calculé le diamètre de tous les éléments d'une même famille en partant d'un élément étalon pour chaque famille.

2° Pour les autres éléments le calcul a été fait par niveaux, à partir d'un élément étalon pour chaque niveau d'énergie.

Rayons atomiques des éléments alcalins,
calculés à partir du lithium

$$r = 1,5 \text{ \AA}$$

Numéros atomiques	Symboles des éléments	Calculés par nous	Pauling	Mauguin	V. Henri	Goldschmidt
3	Li	1,50	—	1,50	1,515	1,57 1,52
11	Ne	1,755	—	1,775	1,78	1,92 1,84
19	K	2,88	—	2,075	2,25	2,86 2,29
37	Rb	2,67	—	2,25	2,53	2,53 2,46
55	Cs	3,15	—	2,37	2,74	2,74 2,66
87	Vi	3,41	—	—	—	—

Rayons atomiques des éléments alcalino-terreux,
calculés à partir du glucinium,

$$r = 1,14 \text{ \AA}$$

4	Be	1,07	1,07	1,15	1,14	1,13 1,10
12	Mg	1,49	1,40	1,425	1,60	1,60 1,55
20	Ca	2,06	—	2,075	2,25	2,86 2,29
38	Sr	2,3	—	1,95	2,145	2,16 2,10
56	Ba	2,73	—	2,10	2,17	2,25 2,18
88	Ra	2,96	—	—	—	—

Rayons atomiques des éléments ayant des électrons périphériques dans la couche L
calculés à partir du diamètre atomique du carbone, type diamant.

$$r = 0,77 \text{ \AA.}$$

Numéros ato- miques	Symboles des éléments	Calculés par nous	Pauling	Mauguin	V. Henri	Goldschmidt
5	B	0,83	0,89	—	0,97	—
6	C	0,77	0,77	0,77	0,77	0,77
7	N	0,71	0,70	0,65	0,71	—
8	O	0,66	0,66	0,65	—	—
9	F	0,63	0,64	0,675	—	—
10	Ne	0,60	—	—	—	—

Rayons atomiques des éléments ayant des électrons périphériques dans la couche M,
calculés à partir du diamètre atomique du silicium,

$$r = 1,17 \text{ \AA.}$$

13	Al	1,21	1,26	1,85	1,43	{1,43
14	Si	1,17	1,17	1,17	1,17	{1,89
15	P	1,18	1,10	—	—	1,17
16	S	1,09	1,04	1,025	0,95	—
17	Cl	1,06	0,99	1,05	—	—
18	Ar	1,03	—	—	1,015	—

Rayons atomiques des éléments ayant des électrons périphériques dans la couche N
calculés à partir du diamètre atomique du titane.

$$r = 1,45 \text{ \AA.}$$

Numéros ato- miques	Symboles des éléments	Calculés par nous	Pauling	Mauguin	V. Henri	Goldschmidt
21	Sc	1,48	—	—	—	—
22	Ti	1,45	—	1,40	1,475	{1,46
23	V	1,42	—	—	1,315	{1,41
24	Cr	1,39	—	—	1,28	{1,36
25	Mn	1,36	—	—	1,80	{1,32
26	Fe	1,33	—	1,40	1,27	{1,28
27	Co	1,30	—	1,375	1,255	{1,24
28	Ni	1,28	—	1,35	1,245	{1,30
29	Cu	1,26	1,35	1,375	1,2525	{1,26
30	Zn	1,24	1,31	1,325	1,325	{1,27
31	Ga	1,22	1,26	—	—	{1,24
32	Ge	1,20	1,22	—	1,215	{1,26
33	As	1,18	1,18	1,26	1,255	{1,22
34	Se	1,16	1,14	1,175	1,16	{1,24
35	Br	1,15	1,11	—	—	{1,37
36	Kr	1,13	—	—	1,98	{1,24

Rayons atomiques des éléments ayant des électrons périphériques dans la couche O
calculés à partir du diamètre atomique du zirconium

$$r = 1,60 \text{ \AA.}$$

Numéros ato- miques	Symboles des éléments	Calculés par nous	Pauling	Mauguin	V. Henri	Goldschmidt
39	Y	1,62	—	—	—	—
40	Zr	1,60	—	—	1,615	{1,60
41	Nb	1,58	—	—	1,48	{1,55
42	Mo	1,56	—	—	1,475	{1,40
43	Ta	1,54	—	—	—	{1,36

Rayons atomiques des éléments ayant des électrons périphériques dans la couche O
calculés à partir du diamètre atomique du zirconium

$$r = 1,60 \text{ \AA}$$

Numéros ato- miques	Symboles des éléments	Calculés par nous	Pauling	Mauguin	V. Henri	Goldschmidt
44	Ru	1,52	—	—	1,345	1,32 1,28
45	Rh	1,515	—	—	1,34	1,34 1,30
46	Pd	1,49	—	—	1,37	1,37 1,33
47	Ag	1,47	1,53	1,775	1,44	1,44 1,40
48	Cd	1,46	1,48	1,61	1,485	1,52 1,47
49	In	<u>1,44</u>	<u>1,44</u>	—	1,62	1,57 1,52
50	Sn	<u>1,43</u>	<u>1,40</u>	<u>1,40</u>	<u>1,40</u>	1,58 1,53
51	Sb	<u>1,415</u>	<u>1,36</u>	<u>1,40</u>	1,435	1,61 1,56
52	Te	<u>1,40</u>	<u>1,32</u>	<u>1,325</u>	1,43	—
53	I	<u>1,39</u>	<u>1,28</u>	<u>1,40</u>	—	—
54	Xe	1,38	—	—	2,18	—

Rayons atomiques des éléments ayant des électrons périphériques dans la couche P
calculés à partir du diamètre atomique du cérium

$$r = 1,81 \text{ \AA}$$

Numéros ato- miques	Symboles des éléments	Calculés par nous	Pauling	Mauguin	V. Henri	Goldschmidt
57	La	1,84	—	—	1,86	—
58	Ce	1,81	—	—	—	1,81 1,76
59	Pr	1,79	—	—	—	—
60	Nd	1,78	—	—	—	—
61	Il	1,76	—	—	—	—
62	Sa	1,75	—	—	—	—
63	Eu	1,73	—	—	—	—
64	Gd	1,72	—	—	—	—
65	Tb	1,71	—	—	—	—
66	Dy	1,70	—	—	—	—
67	Ho	1,69	—	—	—	—
68	Er	1,67	—	—	—	—
69	Tu	1,66	—	—	—	—
70	Yb	1,65	—	—	—	—
71	Lu	1,63	—	—	—	—
72	Hf	1,62	—	—	1,66	1,59 1,53
73	Ta	1,61	—	—	1,44	1,46 1,42
74	W	1,61	—	—	1,41	1,41 1,37
75	Re	1,59	—	—	1,37	1,37 1,34
76	Os	1,58	—	—	1,355	1,34 1,30
77	Ir	1,57	—	—	1,35	1,36 1,31
78	Pt	1,56	—	—	1,38	1,38 1,34
79	Au	1,55	—	—	1,44	1,44 1,40
80	Hg	<u>1,54</u>	<u>1,48</u>	—	<u>1,55</u>	1,55 1,50
81	Ti	<u>1,53</u>	—	2,25	1,71	1,71 1,66
82	Pb	1,52	—	1,90	1,745	1,74 1,69
83	Bi	<u>1,51</u>	—	<u>1,48</u>	1,55	1,82 1,72
84	Po	1,50	—	—	—	—
85	?	1,49	—	—	—	—
86	Rn	1,48	—	—	—	—

Rayons atomiques des éléments ayant des électrons périphériques dans la couche Q
calculés à partir du diamètre atomique du thorium

$$r = 1,80 \text{ \AA.}$$

Nombres ato- miques	Symboles des éléments	Calculés par nous	Pauling	Mauguin	V. Henri	Goldschmidt
89	Ac	1,81	—	—	—	—
90	Th	1,80	—	—	1,80	1,80 1,75
91	Br	1,79	—	—	—	—
92	U	1,78	—	—	—	—
93	?	1,77	—	—	—	—

Conclusion. — La mise en formule d'un tableau général de rayons atomiques est difficile à cause de la variété de liaisons possibles. Chaque mode de liaison ayant une influence différente sur le diam.-atom. de l'élément.

Pourtant la formule que nous proposons permet de déterminer le diamètre atomique de tous les éléments d'une manière unifiée avec une approximation suffisante.

Les différences entre les rayons atomiques, obtenues pour le même corps en partant de différents étalons, ne sont que relatives, car le rapport entre les rayons atomiques de deux éléments, calculés à partir de deux étalons différents, resta pratiquement invariable.

Si l'on part du rayon atomique du fer ($r = 1,40 \text{ \AA}$) donné par les cristallographes, on trouve pour :

	Calculé par nous	Cristallographes
Co $r = \sqrt{(1,4)^2 \times \frac{26}{27}} = \sqrt{1,88} = 1,375 \text{ \AA}$	1,375 \text{ \AA}	1,375 \text{ \AA}
Ni $r = \sqrt{(1,4)^2 \times \frac{26}{28}} = \sqrt{1,82} = 1,35 \text{ \AA}$	1,35 \text{ \AA}	1,35 \text{ \AA}
Cu $r = \sqrt{(1,4)^2 \times \frac{26}{29}} = \sqrt{1,75} = 1,325 \text{ \AA}$	1,325 \text{ \AA}	1,325 \text{ \AA}
Zn $r = \sqrt{(1,4)^2 \times \frac{26}{30}} = \sqrt{1,698} = 1,306 \text{ \AA}$	1,306 \text{ \AA}	1,325 \text{ \AA}

En comparant les chiffres obtenus par notre méthode, en partant du Fer comme étalon, avec les chiffres obtenus à partir de l'étalon Titane, nous voyons que les rapports entre chiffres de même groupe sont pratiquement identiques.

Etalon $r. \text{Fe} = 1,4 \text{ \AA}$	Rapports	Etalon $r. \text{Ti} = 1,45 \text{ \AA}$	Rapports
Fe 1,40	—	Fe 1,33	—
Co 1,37	1,021	Co 1,30	1,023
Ni 1,35	1,014	Ni 1,28	1,015
Cu 1,32	1,022	Cu 1,26	1,015
Zn 1,30	1,016	Zn 1,24	1,016

L'importance des valeurs trouvées par application de notre formule est augmentée par le fait que, dans les relations entre les rayons et les propriétés des substances, ce qui importe n'est pas tant la valeur absolue des rayons que leurs rapports.

V. M. GOLDSCHMIDT, *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VII*, Oslo, 1926.

J. A. WASASTJERNA, *Soc. Sci. Fenn. Comm. Phys. Math.*, 1923, 22, 1.

V. O. GOLDSCHMIDT, *Trans. Faraday. Soc.*, 1929, 25, 263.

LINUS PAULING, *Jour. Amer. Chem. Soc.*, 1927, 49, 765.

V. M. GOLDSCHMIDT, *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VIII*, Oslo, 1927.

LANDE, *Zeit. f. Phys.*, 1920, 1, 191.

LINUS PAULING, in *Sommerfeld Festschrift « Probleme der modernen Physik »* Leipzig, 1929.

LINUS PAULING, *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, 50, 1010.

M. L. HUGGINS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1922, 44, 1841.

H. G. GRIMM and A. SOMMERFELD, *Zeit. f. Phys.*, 1926, 26, 36.

- M. L. HUGGINS, *Phys. Rev.*, 1926, **88**, 1086.
 LINUS PAULING and M. L. HUGGINS, *Z. Krist.* *to be published*.
 LINUS PAULING, *Proc. Nat. Acad. Amer.*, 1932, **18**, 293.
 L. GRAETZ, *Die Atomtheorie*, 1291.
 E. BLOCH, *L'ancienne et la nouvelle théorie des Quanta*, 1930.
 HASSINSKY, *L'atomistique moderne et la chimie*, 1932.
 V. HENKI, *Matière et énergie*, 1933.
 L. DE BROGLIE, *L'électron magnétique*, 1934.
 A. HAAS, *La mécanique ondulatoire*, 1937.
 R. RENAULT, *Atomistique et chimie générale*, 1941.
 WYCKOFF, *The structure of crystals*, 1934.
 F. BLOCK, *Die Electronentheorie der Metalle*, Leipzig, 1935.
 I. C. SLOTER, *Rev. Mod. Phys.*, 1934, **6**, 210.
 A. SOMMERFELD et H. BETHE, *Handbuch der Physik*, 1933.
 A. SOMMERFELD, *Zeit. Physik*, 1928, **47**, 1.
 JONES, *Proc. Roy. Soc.*, 1934, **A 144**, 225; **A 147**, 396.
 SOMMERFELD et N. FRANK, *Rev. Mod. Phys.*, 1931.
 NORDHEIM, *Zeit. Physik*, 1928, **48**, 833.
 L. PAULING, *J. Am. Chem. Soc.*, 1931, **53**, 1367.
 V. M. GOLDSCHMIDT, *Z. Phys. Chem.*, 1928, **188**, 397.
 C. MAUGUIN, *Structure des cristaux*, 1929.
 H. EYHING, J. WALTER, G. KIMBALL, *Quantum Chemistry*, 1944 (New-York).
 WYART, *L'Etat ordonné du monde des cristaux*. Conf. 'Palais de la Découverte, Paris, Déc. 1943.

**N° 125. — Sur l'acide corynanthique;
 par E. FOURNEAU et G. BENOIT (19.4.45).**

La corynanthine, saponifiée par la soude, la potasse ou la baryte, fournit un mélange d'acide corynanthique et d'acide yohimbique. Or, suivant les conditions opératoires, domine tantôt l'un, tantôt l'autre de ces acides.

Saponifiée par l'acide chlorhydrique, la corynanthine donne l'acide corynanthique pur.

La corynanthine, alcaloïde principal du *Pseudocinchona africana*, a été étudiée en 1909 par E. Fourneau qui la décrit comme un isomère de la yohimbine en même temps qu'il établissait la formule définitive de cette dernière base.

La corynanthine est un ester : le corynanthate de méthyle. Elle est fortement lévogyre alors que la yohimbine est dextrogyre. E. Fourneau, en traitant la corynanthine par l'éthylate de sodium, a obtenu un acide de même composition que l'acide yohimbique. Un échantillon de cet acide fut envoyé par lui à V. Hahn, qui lui trouva un pouvoir rotatoire de -58° et qui, l'estérifiant par l'alcool méthylique, reproduisit la corynanthine primitive.

Plus tard Raymond-Hamet en saponifiant l'alcaloïde par l'alcali, sans préciser les conditions, obtint un acide dextrogyre. L'estérification de cet acide par l'alcool méthylique en présence d'acide chlorhydrique lui permit de préparer une base dextrogyre qu'il considéra comme une pseudo-corynanthine bien qu'elle eût le même pouvoir rotatoire que la yohimbine.

C. Scholz, reprenant dans notre laboratoire la question de l'isomérisation entre la yohimbine et la corynanthine, obtint également en saponifiant cette dernière un acide dextrogyre et, par estérification de cet acide, un ester méthylique qu'il identifia avec la yohimbine. L'isomérisation se fait au moment du traitement par l'alcali et, comme l'a dit Scholz, « elle est d'autant plus complète que la concentration et la durée de l'action de la potasse sont plus grandes ». On a donc conclu que les deux alcaloïdes étaient des stéréoisomères (*).

Donc, en employant le même agent de saponification, E. Fourneau et Fiore (1), puis Raymond-Hamet (2), puis C. Scholz (3) ont obtenu deux acides différents isomères.

Devant ces résultats contradictoires, il nous a semblé qu'il y avait intérêt à préciser les conditions de la formation de l'acide corynanthique, un tel problème pouvant du reste se présenter dans d'autres séries d'alcaloïdes contenant une fonction ester et offrant, d'autre part, des possibilités d'isomérisation (**).

(*) Une autre preuve de la parenté étroite entre la corynanthine et la yohimbine est la suivante : la corynanthine, déshydrogénée par la méthode d'Oppenauer (cyclohexanone en présence de phénolate d'aluminium) est transformée en yohimbone F. 304° (F. 307°) ($\alpha_D^{20} = -108^\circ$ ($= -105^\circ,8$)).

(**) Nous avons déjà terminé ce travail dont la publication a été retardée, quand nous avons eu connaissance de trois mémoires, l'un de G. Dalma (4), le second de L. Ruzicka et G. Dalma (5), le troisième de L. Ruzicka, G. Dalma et W. E. Scott (6). On y trouve les renseignements suivants : la cassaine, alcaloïde à noyau phénanthrénique, ester d'aminolalcool, saponifiée par ClH normal, donne l'acide cassainique lévogyre, tandis que la saponification par la potasse fournit l'acide allocassainique dextrogyre, isomère du précédent. Par contre la coumingine, alcaloïde très voisin de la cassaine, traitée par la potasse, donne l'acide cassainique, c'est-à-dire l'acide même qui résulte de la saponification acide de la cassaine. Par contre, la saponification acide de la coumingine conduit à l'acide coumingique.

Du reste, dans le cas d'éthers oxydes, très nombreux comme on le sait parmi les alcaloïdes, il y aurait intérêt à trouver des agents de désalcoylation n'entraînant pas une isomérisation. Nous citerons parmi de nombreux exemples celui de la quinine qu'on ne peut déméthyliser sans isomérisation de telle sorte que la cupréine, qui est le phénol correspondant à la quinine, n'est connue qu'à l'état naturel et est très rare; elle est en fait une curiosité de laboratoire ce qui a toujours empêché de faire une étude systématique des homologues de la quinine.

Nous avons d'abord essayé une saponification alcaline à froid. Après plusieurs jours de contact à la température ordinaire de la corynanthine avec une solution hydroalcoolique de HONa, on reprend par l'eau à chaud; presque tout se dissout; on essore la corynanthine n'ayant pas réagi. Le sel de sodium cristallise par refroidissement (α)_D = -33°,9.

L'acide obtenu est lévogyre, mais son pouvoir rotatoire est sensiblement plus faible que celui de l'acide de E. Fourneau. L'isomérisation est donc partielle même à froid.

Des cristallisations successives permettent d'arriver à l'acide corynanthique pur.

Nous avons alors essayé la saponification par l'eau de baryte qui, dans bien des cas, donne des résultats différents de la saponification par la potasse ou la soude.

Un mélange de 2 g de corynanthine et de 75 cm³ d'eau de baryte à 3 0/0 est chauffé jusqu'à dissolution à peu près complète (environ 3 heures). La liqueur filtrée bouillante laisse déposer à froid des paillettes de sel de baryum qu'on isole et qu'on traite à part. Les eaux mères contiennent à peu près la moitié de sel de baryum en solution. L'acide qu'on en retire, pas plus que celui qui provient du sel de baryum cristallisé, ne dévie la lumière polarisée.

Supposant que, par le simple fait du hasard, nous avions obtenu un mélange d'acide corynanthique et d'acide yohimbique en proportion telle que ce dernier, dextrogyre, compense exactement le premier, qui est lévogyre, nous avons refait un essai sur une plus grande quantité de corynanthine, exactement dans les mêmes conditions. Le sel de baryum qui se précipite sous forme de paillettes brillantes, traité par le sulfate de sodium, donne un sel de sodium nettement lévogyre: (α)_D¹⁸ = -20° (α = -0°,6 l = 1 c = 3). Les eaux mères barytiques par contre, débarrassées exactement du sulfate de baryte par l'acide sulfurique et neutralisées ensuite par la soude, sont tout à fait inactives sur la lumière polarisée.

Nous comptons reprendre cette action de la baryte sur la corynanthine car il est fort possible qu'à côté d'une isomérisation il y ait également racémisation et, dans ce cas, on pourrait isoler non seulement l'acide yohimbique mais aussi l'acide corynanthique racémique, et par suite, obtenir la corynanthine droite encore inconnue.

En saponifiant la fonction ester par l'acide chlorhydrique, on obtient l'acide corynanthique pur. Voici les conditions opératoires: Corynanthine, 30 g; ClH 2,2 N, 750 cm³. On chauffe à l'ébullition à reflux pendant 4 heures. On chasse l'acide chlorhydrique sur bain-marie dans le vide, on reprend par l'alcool pour chasser tout l'excès d'acide chlorhydrique. Le résidu est le chlorhydrate de l'acide corynanthique. On alcalinise par HONa, on dissout dans l'eau chaude, on filtre la petite quantité de corynanthine non saponifiée (0,5 g environ). Par refroidissement le sel de sodium cristallise; on essore et sèche dans le vide. Rendement = 21 g. Dans les eaux-mères, par addition d'acide chlorhydrique jusqu'à neutralité, on isole encore 6 g d'acide corynanthique.

Après recristallisation dans l'alcool méthylique l'acide fond à 284°. Pouvoir rotatoire de l'acide dissous dans la soude: (α = -1°,9 l = 1 c = 2,8) (α)_D¹⁰ = -67°,8 (-66° et -69°). Pouvoir rotatoire de l'acide dissous dans eau + ClH (α = -1°,95 l = 1 c = 4,5) (α)_D¹⁰ = -43°; dans la pyridine (α)_D = -85°,9.

Dosage. — Sel de sodium recristallisé dans alcool + acétone et séché à 140°.
N Calculé 7,731 Trouvé 7,614.

L'estérification de l'acide corynanthique [(α)_D¹⁸ = -66°] par l'alcool méthylique en présence de gaz chlorhydrique donne la corynanthine pure (α = -3°,1, l = 1 c = 2,95); (α)_D¹⁸ = -105° (solution alcoolique).

Le corynanthate de diéthylaminoéthyle a été préparé par action du *b*-chloro-diéthylaminoéthane sur le corynanthate de sodium en milieu acétonique. Après 4 heures de chauffage au bain-marie, on essore le chlorure de sodium, on chasse l'acétone et reprend par ClH; après filtration de la solution chlorhydrique avec du noir, on précipite la base par HONa. La base est solide, soluble dans le chloroforme, insoluble dans l'éther.

Le chlorhydrate est soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'acétone et l'éther.

Dosage. — Subst. 0,387 g PM = 439.
ClH N Calculé 17,6 Trouvé 17,4 pour dichlorhydrate.

En solution à 15 0/0 le corynanthate de sodium précipite par un égal volume solution à 10 0/0 de chlorure de baryum, de calcium, de magnésium, de strontium. Les précipités sont cristallisés en longues aiguilles et sont constitués par les corynanthates correspondants. Les solutions de sulfate de nickel, de cobalt, de zinc, précipitent par contre l'oxyde du métal des sels employés et la solution filtrée immédiatement laisse déposer peu à peu de l'acide corynanthique bien cristallisé. Le yohimbate de sodium se conduit de même, sauf avec le sulfate de magnésium; ici le précipité apparaît beaucoup plus lentement (ce qui permettrait sans doute de séparer l'acide yohimbique de l'acide corynanthique dans un mélange).

(1) E. FOURNEAU et FIORE, *Bull. Soc. Ch.*, 1911 (4), 9, 1037. — (2) RAYMOND-HAMET C. B., 1934, 199, 1658; *Bull. Sc. Pharm.*, 1935, 42, 416. — (3) C. SCHOLZ, *Helv. Ch. Acta* 1933, 16, 1343; 1935, 18, 923; C. R., 1935, 200, 1624. — (4) G. DALMA, *Helv. Ch. Acta* 1939, 22, 1506. — (5) L. RUZICKA et G. DALMA, *Helv. Ch. Acta*, 1939, 22, 1516. — (6) L. RUZICKA, G. DALMA, et W. E. SCOTT, *Helv. Ch. Acta*, 1941, 24, 63.

Pour d'autres détails voir:

T. A. HENRY, *The Plant Alkaloids*, 3^e Éd., 1939, Churchill-London.

(Laboratoire de Chimie thérapeutique.
Institut Pasteur.)

N° 126. — L'insaponifiable de l'huile de *Centrina centrina*; par Maurice CARRIÈRE et J. M. BONNEMAISON (28.4.45).

On a étudié les caractères physiques et chimiques de l'huile extraite du foie de *Centrina centrina*. Cette huile ayant une teneur élevée en insaponifiable nous avons procédé à l'étude de ce dernier. Nos résultats nous permettent de conclure que l'insaponifiable est constitué par les alcools sélachylique, halylique, chymilique, du cholestérol et des traces de carbure.

La *Centrina centrina* (Linné), encore appelée *Centrina Humantin*, est un petit squalé appartenant à la famille des Spinacées, connu par les pêcheurs marseillais sous le nom provençal de Pei-Pour. La taille ne dépasse que rarement 1,50 m, ce squalé a comme habitat les eaux de la Méditerranée, mais aussi le golfe de Gascogne et les côtes du Maroc, où sa présence est assez rare.

Une centrine femelle de 85 cm de long pêchée dans la rade de Marseille fut identifiée par M. le professeur Petit, directeur du Muséum d'Histoire naturelle de Marseille. Nous avons extrait l'huile du foie par les procédés classiques, cuisson à l'eau bouillante et expression à chaud. L'ensemble des deux lobes qui pesait 1.052 g nous a fourni 71 0/0 d'huile. L'huile obtenue était fluide à la température ordinaire et avait une belle couleur or.

Nous avons étudié l'huile, ses principales caractéristiques physiques et chimiques ont été déterminées d'après les méthodes fixées par la Commission internationale pour l'étude des matières grasses (1).

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Densité à 20°	0,9023
Indice de réfraction à 20°	1,4771
Pouvoir rotatoire	+ 4°21'
Indice d'iode	92,5
Indice de saponification	123
Acidité oléique	0,2 0/0
Indice de polybromures	14
0/0 de brome fixé par les bromures insolubles	69,3 0/0
Indice d'acides volatils solubles	0,95
Indice d'acides volatils insolubles	0,69
Insaponifiable (oxyde d'éthyle)	34,2 0/0
Indice d'iode de l'insaponifiable	52,8

Une huile de foie de *Centrina Vulpécula* avait été étudiée par Kollmann, F. Van Gaver et J. Timond-David (2), ces auteurs indiquaient les résultats suivants :

Densité à 20°	0,8962
Indice de réfraction à 20°	1,4668
Indice d'iode	60
Indice de saponification	131,3
Insaponifiable 0/0	30,5

L'huile que nous avons étudiée ayant une teneur élevée en insaponifiable, nous nous sommes proposés de déterminer la composition approximative de ce dernier. L'insaponifiable extrait avait les caractères suivants :

Indice d'iode	52,8
Indice d'iode de la partie soluble dans l'éther de pétrole	77,9
Indice d'iode de la partie insoluble dans l'éther de pétrole	49,8
Indice de réfraction à 40°	1,4620

Dosage des carbures.

Nous avons dosé les carbures par deux méthodes, l'une due à Lewkowitch (3), l'autre à Tsujimoto (4); seule cette dernière méthode nous a permis de mettre en évidence la présence d'un carbure probablement le squalène qui représenterait environ 1,4 0/0 de l'insaponifiable.

Dosage des alcools.

A) *Essai qualitatif.* — La teneur en carbure étant négligeable, on procède à un essai d'analyse qualitative par cristallisation, essai indiqué par Tsujimoto (5). Le cholestérol cristallisant avant les autres alcools, il est possible de le séparer du reste de l'insaponifiable. Parmi les solvants utilisés: acétone, alcool éthylique, alcool méthylique, l'alcool méthylique à 80 0/0 semble nous avoir donné les meilleurs résultats.

A partir de 13,9 g d'insaponifiable on obtient 0,78 g de cristaux, qui, observés au microscope, semblent être constitués par du cholestérol presque pur; hypothèse confirmée par les résultats suivants:

	Chiffres trouvés	D'après Lewkowitch (6)
Point de fusion	147°	148°5
Indice d'iode	66,1	68,3
Point de fusion de l'acétate	112°	114°
Indice d'iode de l'acétate	57,9	59,3
Indice de saponification de l'acétate	132	135,5

En concentrant les eaux mères, des cristaux légèrement jaunâtres se déposent, ils ont un point de fusion de 51°, leur étude a été faite par la méthode des acétates;

B) *Méthode des acétates.* — Nous avons effectué les opérations suivantes:

1° Séparation des alcools solides et liquides par cristallisation dans l'alcool méthylique à 80 0/0. Partant de 28,2 g d'insaponifiable, nous avons obtenu 11,8 g de cristaux et 16,4 g d'une partie liquide.

2° Acétylation des deux fractions, obtenue par ébullition pendant 2 heures au réfrigérant à reflux des alcools avec deux fois leur poids d'anhydride acétique et 1 g d'acétate de sodium fraîchement fondu.

Les cristaux donnent 13,7 g d'acétate fondant à 36° et ayant un indice de saponification de 248,7. La fraction liquide donne 19,2 g d'alcools acétylés liquides ayant un indice de saponification de 254,7.

3° Distillation fractionnée des acétates.

Les résultats suivants indiquent les caractères des portions obtenues.

a) Distillation fractionnée sous 0,8-1 mm de mercure de 7,8 g d'alcools solides acétylés.

Portion	Température de distillation	Poids de substance	Point de fusion	Indice d'iode	Indice de saponification
1	245°-250°	6,3 g	22°	4,5	254,8
2	250°-255°	0,8 g	23°	27,6	204,7
3	résidu	0,7 g	45°	67,3	149,5

b) Distillation fractionnée sous 0,8-1 mm de mercure de 19 g d'alcools liquides acétylés.

Portion	Température de distillation	Poids de substance	Point de fusion	Indice d'iode	Indice de saponification
4	230°-240°	12,6 g	liquide	48,6	268,3
5	240°-250°	5,6 g	liquide	56,2	262
6	résidu	0,8 g	29°	86,1	199,9

4° Caractérisation des constituants:

Portion 1. — L'indice d'iode presque nul laisse supposer la présence d'un alcool saturé, tandis que l'indice de saponification élevé indique l'existence de deux fonctions alcooliques dans la molécule.

Cette première portion a donné par cristallisation dans l'alcool méthylique des cristaux fondant à 35°-35,5 et ayant un indice de saponification de 260,4. Les alcools libérés par saponification ont un point de fusion de 68°5 et un poids moléculaire, déterminé par cryométrie dans l'acide acétique de 340-346.

Nous avons préparé le phényluréthane suivant la méthode de Heilbronn (7) 1 g d'alcool supérieur est mélangé à 3 cm³ d'isocyanate de phényle en solution dans 15 cm³ de benzène pur; on porte une heure à l'ébullition au bain-marie. On observe une cristallisation en aiguilles au refroidissement. Le point de fusion du dérivé cristallisé est de 96°.

L'ensemble de ces résultats nous permet de conclure à la présence d'alcool batylique, $C_{21}H_{42}O_2$.

Les caractères de l'alcool batylique sont les suivants :

Caractères	Chiffres trouvés par nous	Alcool batylique	Références
Point de fusion de l'acétate	35°-35°,5	36°	Tsuji moto (5)
Indice de saponification de l'acétate	260,4	261,7	Calculé
Point de fusion de l'alcool	68°,5	69°,5	André (6)
		70°-71°	Heilbronn (7)
Poids moléculaire	340-346	344	Heilbronn (7)
Point de fusion de phényluréthane	96°	95°-96°	Heilbronn (7)

Portion 2. — On obtient par saponification 0,5 g d'alcool ayant un indice d'iode de 31; la réaction de Libermann est positive, l'indice de saponification des acétates est 204,7, l'indice d'iode des acétates est 27,6. Or un mélange d'alcool batylique et de cholestérol donne : indice de saponification des acétates, 199; indice d'iode des acétates, 29,6; on peut donc approximativement conclure à un mélange en parties égales d'alcool batylique et de cholestérol.

Portion 3. — Par saponification on a libéré 0,5 g d'alcool ayant un indice d'iode de 63,1 et un point de fusion de 140°,5. La réaction de Libermann est positive et la digitonine donne un précipité blanc en solution alcoolique. Cette fraction est constituée par une forte proportion de cholestérol.

Portion 4. — Par saponification de 9,5 g d'acétates, on obtient 7,5 g d'alcool liquides. Par cristallisation de ces alcools dans l'alcool méthylique à 80 0/0 nous n'avons pas obtenu de résultats, par contre, par cristallisation dans l'acétone à 0° on obtient 2,5 g de cristaux.

a) *Etude des cristaux :*

Après une deuxième cristallisation dans l'acétone on obtient des cristaux ayant les caractères suivants :

Point de fusion	62°
Indice d'iode	3,1
Indice de saponification de l'acétate	276,6
Point de fusion du phényluréthane	92°,5-93°
Poids moléculaire	329-333

Il semble que l'on soit en présence d'un mélange d'alcool batylique et d'alcool chimylique. L'alcool chimylique $C_{21}H_{42}O_2$ a les caractères suivants :

Point de fusion	64°-65° (7)
Indice de saponification de l'acétate	280,3
Poids moléculaire	316
Point de fusion du phényluréthane	93°-94° (7)

Nous avons donné précédemment les caractères de l'alcool batylique. Tsujimoto (5) en mélangeant ces deux alcools en proportions égales trouve un eutectique qui fond à 63°,5. Pour mettre en évidence le mélange d'alcools, nous avons fait plusieurs cristallisations dans l'acétone en abaissant progressivement la température et en prélevant les cristaux au fur et à mesure de leur formation. On obtient ainsi à la première cristallisation des cristaux fondant de 62°,5 à 65°. Après une seconde cristallisation des points de fusion de 63° à 66°. Nous sommes donc bien en présence d'un mélange qui, d'après l'indice de saponification des acétates, est constitué par environ 18 0/0 d'alcool batylique et 82 0/0 d'alcool chimylique.

b) *Etude du liquide :*

Il reste 4,7 g d'un liquide jaune, sensiblement plus foncé qu'avant la cristallisation dont les caractères sont les suivants :

Indice d'iode	72,1
Indice de réfraction à 20°	1,4715
Poids moléculaire	339

On peut conclure à la présence d'alcool sélachylique, $C_{21}H_{42}O_2$, qui a les caractères suivants :

Indice d'iode (calculé)	74,4
Poids moléculaire (calculé)	341
Indice de réfraction à 20°	1,4725 (5)

Portion 5. — Par saponification de 3,2 g d'acétates on obtient 2 g d'alcool liquides. Par cristallisation dans l'acétone, on a pu séparer une portion solide dont les caractères étaient les suivants :

Point de fusion	69°,5
Indice de saponification des acétates	262,5
Point de fusion du phényluréthane	97°,5

Nous pouvons conclure à la présence d'alcool batylique.

La portion liquide obtenue après séparation des cristaux a les caractères suivants :

Indice de réfraction à 20°	1,4712
Indice d'iode	73,2
Indice de saponification de l'acétate	261
	(calculé 262,9)

c'est, par conséquent, de l'alcool sélachylique.

Portion 6. — La partie solide constituant cette dernière portion a un indice d'iode élevé et un indice de saponification faible. Ces résultats laissent supposer à la fois la présence de carbures et l'existence de produits de décomposition des acétates. Ceci semble prouvé par le fait que l'indice d'iode de la partie de cette fraction soluble dans l'éther de pétrole est 132.

De l'ensemble de ces résultats nous pouvons conclure que l'insaponifiable est constitué par des alcools et des tracés de carbures. Des chiffres obtenus, nous pouvons déduire très approximativement la composition de l'insaponifiable.

	0/0
Alcool sélachylique	40
Alcool batylique	88
Alcool chimylique	12
Cholestérol	5,6
Carbure	1,4
Résidus de distillation	3

(1) Méthodes unifiées pour l'analyse des matières grasses. Union Internationale de Chimie, Paris, 1988. — (2) M. KOLLMANN, F. VAN GAVER et J. TIMON-DAVID, *C. B. Soc. Biol.*, 1928, 98, 776. — (3) J. LEWKOWITSCHE, Huiles, graisses et cires, traduit par E. BONTROUX, Dunod, Paris, 1929, p. 849. — (4) M. TSUJIMOTO, *J. of Eng. Chem.*, 1916, 8, 889. — (5) M. TSUJIMOTO, *Bull. Soc. Chem. Japan*, 1931, 6, 289. — (6) J. LEWKOWITSCHE, Ouvrage mentionné, p. 855. — (7) L. M. HEILBRONN et W. M. OWENS, *J. of Chem. Soc.*, 1930, 2542. — (8) E. ANDRÉ, *Bull. Soc. Chim.*, 1923, 33, 487.

N° 127. — Détermination des températures de clarification des solutions de savons de Li, Na, K, Rb, Cs; par M. DÉMARCOQ et D. DERVICHIAN (30.4.45).

Les températures de transition de l'état de suspension microcristalline ou de gel à l'état de solution colloïdale (points de Krafft) ont été déterminées pour les savons de quatre métaux alcalins obtenus avec différents termes de la série des acides gras. L'influence, sur ce point de transformation, de la dilution soit avec de l'eau pure, soit avec une solution du carbonate alcalin correspondant, a été étudiée. Il s'en dégage quelques conclusions systématiques.

Une solution de savon est claire et fluide lorsqu'elle est chaude. En se refroidissant elle peut, soit se troubler par l'apparition de microcristaux, soit tout en restant claire se transformer en gel élastique. Ce gel ne correspond d'ailleurs qu'à un état métastable et se trouble au bout d'un temps plus ou moins long par suite de cristallisation. Plus exactement, ce qui apparaît le plus souvent au refroidissement est un mélange de cristaux filamenteux et de gel, les premiers étant en suspension dans le second. A la phase cristallisée certains auteurs ont donné le nom de *coagel* (abréviation de *gel coagulé*) par opposition à la phase métastable de gel transparent. L'un de nous a développé ailleurs une interprétation de la structure de ces deux états ainsi que du passage de l'un à l'autre (1). Ainsi, par suite de l'existence de cet état métastable de gel, l'apparition du trouble par refroidissement se produisant avec un retard plus ou moins grand, il est difficile de déterminer à proprement parler une température de coagulation. En opérant en sens inverse, c'est-à-dire en élevant progressivement la température d'une solution coagulée de savon, on peut, au contraire, déterminer d'une façon beaucoup plus précise une température de clarification. C'est Krafft (2) qui, le premier, a étudié cette température de transformation pour un certain nombre de sels d'acide gras à différentes concentrations, d'où le nom de *point de Krafft* qu'on lui donne. Le point de Krafft croît régulièrement avec la longueur de chaîne de l'acide gras lorsque l'on envisage les différents savons obtenus avec le même métal alcalin. Krafft avait aussi attiré l'attention sur le fait que le point de transformation dépend aussi de la nature du métal alcalin. On sait que les savons de potassium sont clairs à des températures beaucoup plus basses que les savons de sodium. Ce n'est qu'au-dessus du point de Krafft que les savons passent réellement à l'état de solution colloïdale et qu'apparaissent leurs propriétés caractéristiques de mouiller, mousser, émulsionner; au-

dessous, le milieu trouble ne constitue qu'une suspension de microcristaux. On conçoit donc l'intérêt que présente la détermination de cette température, aussi bien du point de vue théorique que du point de vue pratique.

Depuis le travail initial de Krafft d'autres auteurs ont établi les diagrammes complets d'équilibre pour les principaux savons de Na et de K. Récemment M. J. Vold (3) a étendu ces résultats au cas du palmitate de lithium. D'après le diagramme qu'il a établi il résulte que le palmitate de lithium devient soluble vers 130°-140°. Le point de Krafft des savons de lithium est donc nettement supérieur à celui des savons correspondants de sodium, eux-mêmes supérieurs à ceux de potassium. Par contre, il n'existe pas, à notre connaissance, d'étude faite dans ce sens sur les savons de Cs et de Rb. Nous avons voulu reprendre la question en étendant la détermination du point de Krafft au cas des savons de rubidium et de césium afin de voir si le point de Krafft continue à décroître régulièrement lorsque le poids atomique du cation alcalin augmente. Nous avons déterminé les points de Krafft d'un certain nombre des savons de Li, Na, K, Rb, Cs à différentes concentrations.

Mode opératoire.

Le savon était préparé directement en solution aqueuse en ajoutant à un poids connu d'acide gras, le volume correspondant d'une solution titrée d'hydroxyde ou de carbonate alcalin, en diluant avec de l'eau si nécessaire et portant à l'ébullition jusqu'à obtenir une solution limpide. Nous amenions alors, par addition de quelques gouttes de la solution alcaline, la solution de savon au pH 10, tout en vérifiant sur une petite quantité qu'un excès d'alcool donnait une très légère coloration rose avec la phtaléine du phénol. La solution obtenue était alors concentrée par évaporation. Nous avons déterminé les points de Krafft de cette solution concentrée ainsi que celles des solutions obtenues par dilution de celle-ci, soit avec de l'eau pure soit avec une solution très diluée du carbonate alcalin correspondant. En effet, lorsqu'on dilue avec de l'eau pure une solution concentrée de savon il se produit une hydrolyse d'autant plus prononcée que la dilution est grande. Cette hydrolyse a pour conséquence de former du savon acide; l'addition d'un peu de carbonate alcalin, accroissant le nombre des ions alcalins, inhibe l'hydrolyse. Nous verrons d'ailleurs que les résultats obtenus diffèrent suivant l'un ou l'autre de ces deux modes de dilution.

Pour mesurer la température de transformation nous opérions ainsi. Une petite quantité de la solution à étudier était versée dans le fond d'un tube long et étroit dans lequel plonge un thermomètre, la hauteur totale de liquide étant de l'ordre de 2 à 3 cm. La température est élevée lentement en chauffant l'ensemble au bain-marie. Quand on approche du point de transformation on voit la solution commencer à s'éclaircir; la température indiquée par le thermomètre au moment où la solution est devenue complètement claire est prise pour le point de Krafft. On peut arriver facilement, après quelques essais, à mesurer cette température à 1/2° près. La mesure est d'autant plus précise que le point de Krafft varie peu avec la concentration. Remarquons aussi que c'est la température de clarification que nous déterminons et non la température où la solution se trouble comme le faisait Krafft. Nous évitons ainsi les erreurs importantes dues à la sursaturation et nous verrons d'ailleurs que nos résultats diffèrent sensiblement de ceux de Krafft.

Savons de lithium.

Oléate. — Alors que pour l'oléate de Na la transformation se produit entre 20°-25° (4), nous avons trouvé 72° pour le point de Krafft d'une solution à 2,07 0/0 d'oléate de Li.

Laurate (C₁₂). — Le point de Krafft du laurate de lithium a été déterminé en tube scellé et dans un bain d'huile, il est de 123°-125° pour une solution à 15 0/0 environ.

Caprate (C₁₄). — Les différentes concentrations ont été obtenues en diluant la solution concentrée de caprate de lithium avec une solution de CO₂Li, à 3 0/0. Voici les points de clarification observés.

TABLEAU I

Concentration en 0/0.....	4,1	6,7	11,9
Point de Krafft.....	89°	89°	90°

Caprylate (C₈). — La solubilisation du caprylate de Li est très progressive et il est difficile d'évaluer la température à laquelle cette solubilisation est complète: la courbe de solubilité en fonction de la température ne présentant pas la branche

presque verticale qu'on obtient avec les sels des termes supérieurs des acides gras. On peut dire qu'avec l'acide en C₁₈ le caractère de savon est déjà moins marqué.

Remarquons que les solutions claires des savons de Li précipitent des cristaux dès qu'on les refroidit de quelques degrés au-dessous de leur point de Krafft, il n'y a donc pour ainsi dire pas de sursaturation. Les cristaux des savons de Li sont bien visibles au microscope: ils n'ont pas de formes filamenteuses comme les cristaux de coagel des autres savons alcalins.

Savons de sodium.

Stéarate. — L'acide stéarique a été purifié avec soin: son point de fusion est de 69°,7. Voici d'abord les points de clarification observés lorsque la dilution est faite avec une solution à 1 0/00 de CO₂Na₂.

TABLEAU II

Concentration en 0/0.....	8,5	1,20
Point de Krafft.....	72°,5	71°

Si, au lieu de diluer avec de l'eau carbonatée, on dilue au contraire avec de l'eau pure, il y a hydrolyse du savon. On a donc affaire, non plus à des savons neutres, mais à des savons acides (5). Une première conséquence est qu'on ne peut plus obtenir de gel par refroidissement, mais seulement une bouillie de cristaux de coagel sans rigidité d'ensemble. Aussi en mesurant le point de Krafft de ces solutions, on constate que les valeurs s'écartent de celles de la solution concentrée beaucoup plus que lorsque la dilution est faite avec une solution de carbonate de Na. Le tableau suivant groupe les résultats obtenus par dilution d'une solution de stéarate de soude à 17,3 0/0 avec l'eau pure.

TABLEAU III

Concentration en 0/0.	17,3	9,4	8,06	2,6	1,0	0,33
Point de Krafft.....	73,5	73-73,5	72,5	69,5	67,5	63,5

Si maintenant nous ajoutons progressivement du carbonate de soude à ces solutions diluées nous remarquons que les valeurs trop faibles trouvées pour le point de transformation augmentent avec la concentration en carbonate de soude, pour atteindre une limite vers 2 0/0 de CO₂Na₂. Ainsi le point de Krafft se fixe environ à 79° avec le stéarate de Na, d'une façon indépendante de la concentration. En même temps les solutions deviennent très visqueuses. Les résultats sont consignés dans les deux tableaux suivants relatifs à deux solutions de stéarate de Na respectivement à 1,2 et 0,33 0/0.

TABLEAU IV

Solution à 1,2 0/0 de stéarate de Na.

Concentration en CO ₂ Na ₂ 0/0 ..	0,1	0,5	1,0	1,5	2,0
Point de Krafft	71°	75°	77°-77°,5	78°	78°,5

TABLEAU V

Solution à 0,33 0/0 de stéarate de Na.

Concentration en CO ₂ Na ₂ 0/0 ..	0	0,5	1,0	1,5	2,0
Point de Krafft	63°,5	73°,5	76°,5	77°,5	78°

Laurate. — Voici les températures observées avec des solutions de laurate de Na à différentes concentrations obtenues par dilution de la phase mésomorphe (savon médian) à 58,2 0/0 avec une solution de carbonate de soude à 1 0/00.

TABLEAU VI

Concentration en 0/0.	58,2	22,2	16,0	9,45	7,25	2,4
	(médian)					
Point de Krafft	54°	38°	36°	32°	29°,5	25°-26°

Les savons de Na sont très différents de ceux de Li. Les solutions claires et chaudes de savon de Na donnent par refroidissement des gels opaques formés, comme nous l'avons dit au début, de gel transparent rigide enrobant les cristaux filamenteux du coagel.

Savons de potassium.

Stéarate. — La solution la plus concentrée à 7,56 0/0 de stéarate de K est diluée avec de l'eau pure.

TABLEAU VII

Concentration en 0/0	7,56	4,0	1,0
Point de Krafft	47°,5	46°	46°

Palmitate. — Le palmitate de K a été préparé à partir d'un acide palmitique dont le point de fusion est de 61°,8:

Solution à 4,55 0/0 : point de Krafft = 30°,5.

Laurate. — Nous n'avons pas pu arriver à gélifier une solution de laurate de K, même après un séjour prolongé à 0°. Le point de Krafft du laurate de K est très bas, probablement inférieur à 0°.

Les solutions de savon de potassium donnent à froid un liquide visqueux et opaque. On voit nettement à l'œil nu que ce liquide est constitué de deux phases imparfaitement mélangées qui ont tendance à se séparer : une phase transparente visqueuse et élastique analogue au gel transparent des savons de Na et une suspension opaque et fluide de cristaux de coagel qui, examinés au microscope, se présentent sous forme de filaments courts.

Savons de rubidium.

Nous n'avons étudié que le cas du stéarate de rubidium préparé à partir d'acide stéarique pur (point de fusion 69,7°) et de carbonate de rubidium préparé à partir du chlorure par la méthode de Tananaeff (6). Ce carbonate de Rb contenait moins de 1 0/0 de sels d'autres métaux (*).

Le stéarate de Rb donne à chaud une solution claire, fluide et moussante comme les autres stéarates alcalins. Cette solution se transforme à froid en une suspension non visqueuse de cristaux fins (coagel) qui précipitent lentement au fond du tube.

En diluant une solution initiale à 10,3 0/0 de stéarate de rubidium avec une solution de carbonate de rubidium N/20, nous avons obtenu les résultats suivants :

TABLEAU VIII

Concentration en 0/0	10,3	2,8
Point de Krafft.....	50°,5	52°,5

En diluant la même solution avec de l'eau pure, le point de Krafft s'écarte sensiblement de sa valeur initiale (50°,5); pour atteindre la valeur de 57° avec une solution à 1,4 0/0.

Si en partant de solution diluée nous ajoutons progressivement du CO_2Rb , nous constatons que le point de Krafft décroît et tend vers une valeur indépendante de la concentration, comme dans le cas du stéarate de soude. Les résultats sont consignés dans les deux tableaux suivants relatifs à deux solutions de Rb respectivement à 1,4 et 2,8 0/0.

TABLEAU IX

Solution à 1,4 0/0 de stéarate de Rb.

Concentration en CO_2Rb , en 0/0.....	0	0,15	0,5	1,0
Point de Krafft	57°,5	57°	53°,5	52°,5

TABLEAU X

Solution à 2,8 0/0 de stéarate de rubidium.

Concentration en CO_2Rb , en 0/0.....	0,6	0,75	1,25
Point de Krafft	52°,5	52°,5	52°,5

Savons de caesium.

Nous avons étudié uniquement le cas du stéarate de Cs. Le stéarate de Cs donne à chaud une solution claire, fluide, moussante comme les autres savons alcalins. Par refroidissement on obtient un liquide visqueux et opaque analogue à celui

(*) Nous remercions M. A. Tchakirian pour les conseils qu'il nous a donné lors de la préparation du CO_2Rb . Nous remercions aussi M. D. Bertrand pour l'analyse spectrocopique du même sel qu'il a eu l'amabilité d'effectuer pour nous.

qu'on obtient avec le stéarate de K. Cette suspension visqueuse montre une tendance, comme dans le cas du stéarate de K, à se séparer en deux phases : une phase visqueuse et transparente (gel), une suspension fluide et opaque de cristaux (coagel).

Les valeurs obtenues pour les solutions diluées avec de l'eau pure et avec une solution N/20 de CO_3Cs , sont consignées dans le tableau suivant.

TABLEAU XI

Concentration en 0/0	13,8	6,8 (a)	3,9 (b)	3,3 (c)
Point de Krafft	49°,5	48°	54°	47°,5

a) Obtenue par dilution avec du CO_3Cs , N/20 de la solution à 13,8 0/0;

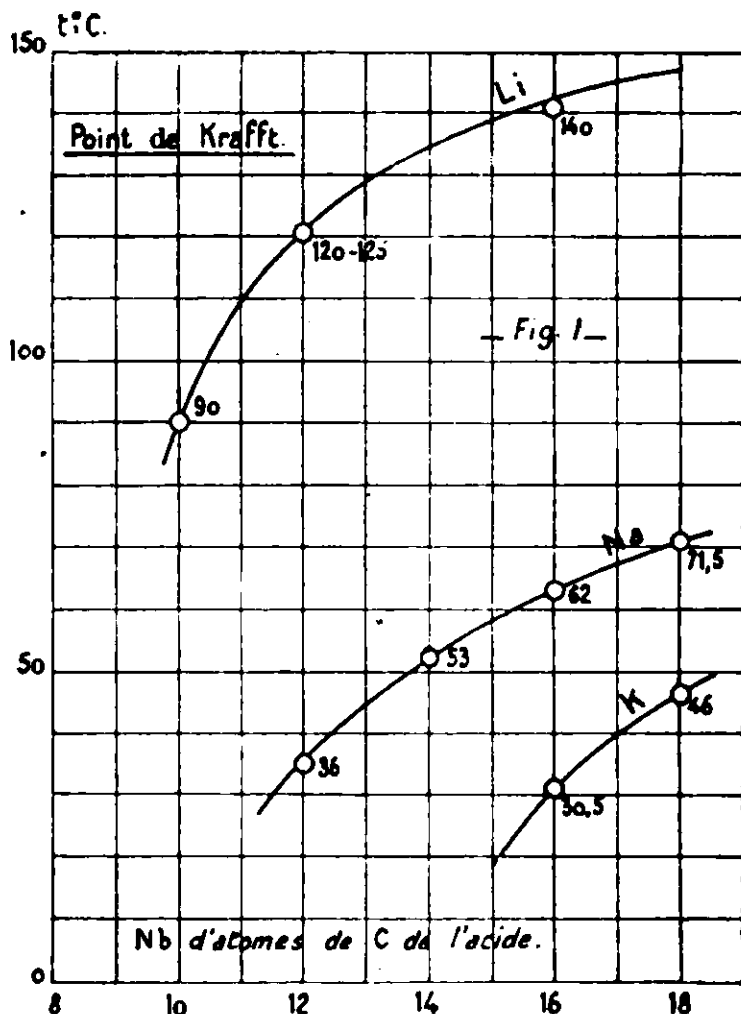
b) Dilution avec de l'eau pure de la solution à 13,8 0/0;

c) Dilution avec de l'eau pure de la solution (a).

Nous constatons que les valeurs trouvées pour les solutions diluées avec de l'eau pure s'écartent beaucoup plus de la valeur initiale que celles que l'on obtient par dilution avec du carbonate de Cs N/20. Ces résultats concordent bien avec ceux que nous avons trouvés pour les autres savons alcalins.

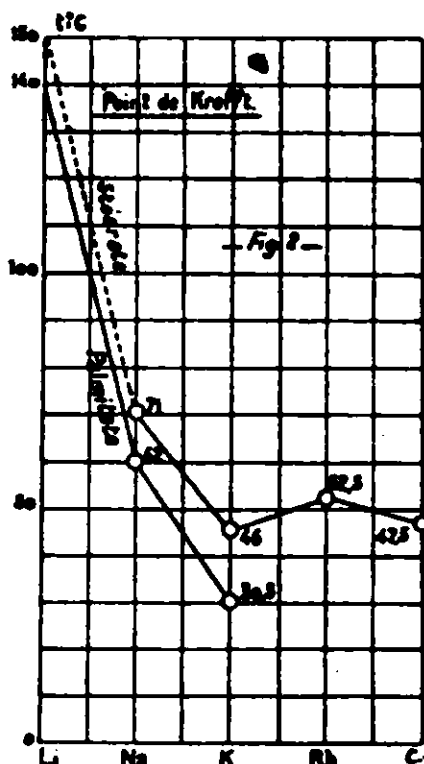
Discussion des résultats.

Si nous comparons nos résultats avec ceux de Krafft nous constatons que les nombres de cet auteur sont nettement inférieurs. Par exemple, pour le stéarate de Na, Krafft trouvait 69° pour une solution à 20 0/0 et 60° seulement pour une solution à 1 0/0. Cette divergence provient d'abord de la façon d'opérer, car Krafft mesurait, non pas la température de clarification des savons, mais la température à laquelle les solutions transparentes deviennent opaques. Il trouvait donc des températures inférieures à cause des retards de la cristallisation qui, nous l'avons vu plus haut, sont fréquents pour les solutions de savon. Une autre cause de divergence réside dans le mode de dilution : Krafft diluait avec de l'eau pure et non avec une solution de carbonate alcalin comme nous l'avons fait. Nos résultats concordent bien en général avec ceux de MacBain et de ses élèves (7), avec toutefois une différence pour les faibles concentrations qui vient également du fait que ces auteurs diluent avec de l'eau pure.



Influence de la longueur de la chaîne. — La figure 1 représente la variation du point de Krafft pour les savons de K, Na, Li en fonction du nombre d'atomes de carbone de la chaîne. On constate, et ce fait a déjà été signalé par Krafft, que la température de clarification augmente régulièrement, pour un même cation alcalin, avec la longueur de la chaîne. Krafft avait signalé que les températures de clarification des savons de Na étaient très voisins des points de fusion des acides gras correspondants. On voit qu'il n'y a là qu'une coïncidence. Tout ce que l'on peut retenir, c'est que les variations sont comparables à celles des points de fusion des acides gras.

Influence du cation. — La figure 2 représente la variation du point de Krafft des stéarates alcalins. Le point de clarification du stéarate de Li n'a pas été déterminé expérimentalement, mais on peut, en prolongeant la courbe relative aux autres savons de Li de la figure 1, l'évaluer approximativement à 150°. La figure montre que, contrairement à ce que l'on aurait pu croire, le point de Krafft ne continue pas de décroître pour les termes supérieurs au K. Au contraire, il se produit une faible remontée suivie d'une descente, avec une tendance à la stabilisation aux environs de 49°. Ainsi, le potassium se comporte comme un terme de transition dans la série des métaux alcalins. On sait que de telles irrégularités apparaissent également dans d'autres propriétés de la série des métaux alcalins, tel, par exemple, le volume spécifique.

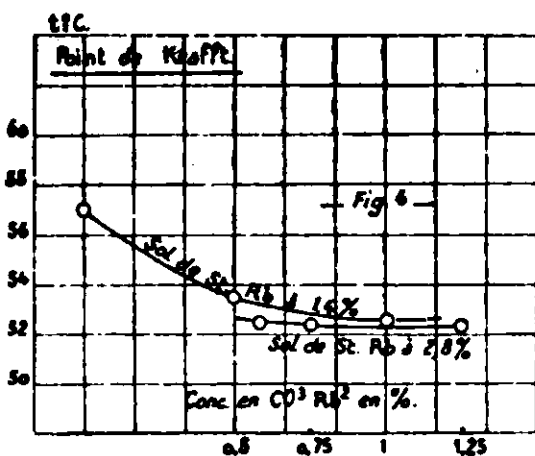
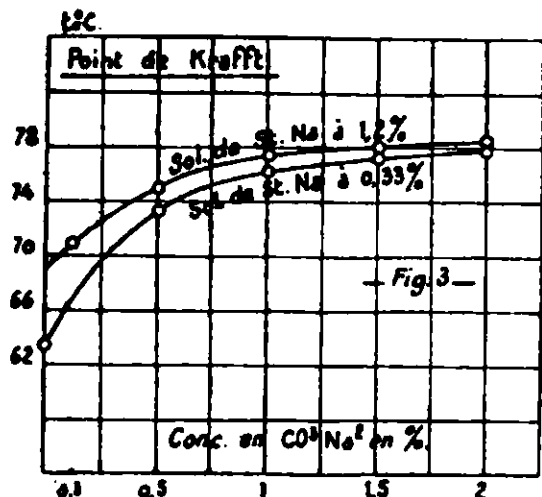


Influence de l'hydrolyse. — Nous avons vu plus haut qu'en préparant les solutions des savons alcalins par dilution avec de l'eau pure, il se produit des variations importantes dans la valeur de la température de clarification, dues à l'hydrolyse. Mais si, dans le cas du stéarate de Na, l'hydrolyse a pour effet d'abaisser le point de Krafft (voir tableau III), dans le cas des stéarates de Rb et de Cs, au contraire, l'hydrolyse provoque une augmentation de cette température (voir tabl. VII et XI). Dans le cas du stéarate de K, l'hydrolyse n'a pas d'effet sensible sur la température de clarification. Nous ne connaissons pas l'influence de l'hydrolyse sur le stéarate de Li. Mais on peut toutefois conclure que la variation apportée au point de Krafft par suite de la formation des savons acides due à l'hydrolyse, change de signe à partir du K. Là aussi, le potassium semble se comporter comme un terme de transition.

Influence de la concentration en carbonate alcalin. — Nous avons vu (voir tabl. IV et V) que par addition de carbonate de soude à des solutions diluées de stéarate de Na (fig. 3), le point de Krafft s'élève et tend vers une limite égale à 79° environ. L'addition de carbonate de Rb au stéarate de Rb abaisse le point de Krafft vers une valeur limite de 50°. Cette limite, aussi bien dans le cas du stéarate de Na que du stéarate de Rb, semble indépendante de la concentration (voir fig. 4).

En résumé, nous avons montré que tous les sels alcalins des acides gras supé-

rieurs se comportent comme des savons au même titre que ceux de Na et de K. Pour tous, à partir d'une certaine température caractéristique, on obtient des solutions claires fluides capables de mousser. Pour tous, le point de clarification augmente régulièrement avec la longueur de la chaîne. Mais l'influence de la nature du cation alcalin sur cette température ne varie pas régulièrement avec le numéro atomique. Pour cette propriété, ainsi qu'en ce qui concerne l'influence de l'hydrolyse, il semble que le K se comporte comme un terme de transition.



- (1) D. DERVICHIAN, C. B., 1943, 217, 299; D. DERVICHIAN et F. LACHAMPT, *Bull. Soc. Chim.*, 1945, 12, 189. — (2) F. KRAFFT, *Ber.*, 1899, 32, 1596. — (3) M.-J. VOLD, *J. Am. Chem. Soc.*, 1943, 65, 465. — (4) R. D. VOLD, *J. Phys. Chem.*, 1939, 43, 1227. — (5) P. EKVAL, *Zeit. Phys. Chem. A.*, 1932, 161, 195 et *Koll. Zeit.*, 1941, 97, 71. — (6) N.-A. TANANAEFF, *Z. Anorg. Chem.*, 1926, 154, 186. — (7) J.-W. MC. BAIN, G.-C. BROCK, R.-D. VOLD et M.-J. VOLD, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, 60, 1871; J.-W. MC. BAIN, R.-D. VOLD, et Mary FRICK, *J. Phys. Chim.*, 1940, 44, 1013-24.

Institut Pasteur,
Service de Chimie physique.)

N° 128. — Réduction du mélange d'une cétone et d'un ester par le sodium en présence d'eau; méthode générale de préparation des glycérols penta-substitués et des cétoles; par J. KAPRON et J. WIEMANN; (30.4.45).

Le mélange de la cétone R_1COR_2 et de l'ester $\text{RCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ réduit dans des conditions précisées donne le glycérol $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}(\text{OH}) - \text{RC}(\text{OH}) - \text{C}(\text{OH})\text{R}_1\text{R}_2$ et le cétole $\text{R} - \text{CO} - \text{C}(\text{OH})\text{R}_1\text{R}_2$; le mécanisme est discuté.

PARTIE THÉORIQUE

Bouveault et Blanc (1) ont montré que la réduction d'un ester $\text{RCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ par le sodium et l'alcool absolu donne l'alcool RCH_2OH ; en effectuant celle-ci en présence d'eau ils ont obtenu en même temps le glycol R-CHOH-CHOH-R ; cette dernière observation a permis à Bouveault et Locquin (2) de mettre au point la préparation des acyloines R-CO-CHOH-R en opérant en milieu anhydre à froid. On sait d'ailleurs qu'à chaud la condensation avec le sodium des esters soit seuls, soit avec les cétones donne respectivement des esters β -cétoniques et des β -dicétones, pourvu que la structure de l'ester soit convenable; selon cette structure on obtient aussi des acyloines et des α -dicétones (3) en opérant sur l'ester seul.

Nous avons effectué la réduction d'un mélange d'ester et de cétone dans d'autres conditions, ce qui nous a donné des résultats tout à fait différents. Le mélange est réduit en milieu soit étheré, soit benzénique, mais en présence d'eau; pour augmenter le rendement, nous avons ajouté de l'acide acétique qui, neutralisant la soude formée, empêche la disparition de l'ester par saponification.

Dans ces conditions le mélange de l'ester $\text{RCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ et de la cétone $\text{R}_1\text{-CO-R}_2$ donne les deux réactions:



D'après les produits obtenus on voit que le mécanisme de la condensation doit être tout à fait différent de celui qui donne des produits β -cétonique; en particulier, étant en présence d'eau, on ne doit pouvoir obtenir des produits d'addition du type $\text{RC}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2(\text{ONa})$ ou des formes énoliques du type $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2(\text{ONa})$, comme on l'a supposé parfois (3), (4). La réduction de la cétone doit se faire avec formation du radical $\text{R}_2\text{C}(\text{OH})\cdot$, comme on est obligé de l'admettre dans la réduction électrolytique et dans la formation des pinacols mixtes obtenus par l'un de nous (5). Pour l'ester le mécanisme est plus difficile à interpréter; néanmoins la formation abondante de dicétones α (3) dans la réduction de celui-ci par le sodium en milieu anhydre conduit à l'hypothèse de l'existence du radical $\text{R}\cdot\text{CO}\cdot$; on explique ainsi la formation du cétole $\text{R}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{OH})\text{R}_2$; pour l'obtention du glycérol le cétole ne serait peut-être qu'un produit intermédiaire; ce point est à l'étude.

Les rendements ne sont que de l'ordre de 5 à 10 0/0 quand on n'ajoute pas d'acide pour neutraliser la soude au fur et à mesure de sa formation; l'addition d'acide acétique a permis d'obtenir des rendements simultanés de 20 0/0 de cétole et de 20 0/0 de glycérol; néanmoins, des facteurs nombreux comme la température, la structure de l'ester et de la cétone interviennent, et il semble que pour chaque mélange, il faut déterminer une concentration et une température optima.

Le cas du butyrate qui a été étudié sous ce rapport, montre que l'on a une préparation donnant d'assez bons rendements.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Le mode opératoire est précisé pour le premier exemple cité; les autres réductions se font d'une façon analogue.

Butyrate d'éthyle et acétone. — On agite à l'ébullition la solution benzénique de 116 g de butyrate et de 58 g d'acétone; on ajoute peu à peu 23 g de sodium et 112 g d'acide acétique à 80 0/0 environ; la réaction terminée on neutralise par le carbonate de sodium, essore à la trompe et sèche le filtrat sur du carbonate de potassium; la distillation donne: 90 g de butyrate récupéré, 135°-170° sous 760 mm: 5 g constitués par du butyrate et du dibutyl; 70°-85° sous 20 mm: 7 g constitués surtout par le cétole mixte; 85°-125° sous 20 mm: 8 g formés principalement de butyrolne et sans doute de 2 méthyl-pentanediol-2.4 provenant de la réduction du diacétone-alcool; 125°-150° sous 20 mm: 9 g constitués surtout par le glycérol attendu. Les tours de distillation successifs ne font pas varier les quantités de cétole et de glycérol; les rendements par rapport au butyrate ou au sodium utilisés sont bien de 20 0/0 en cétole et 20 0/0 en glycérol.

Diméthyl 2.4-propyl 3-pentane-triol-2.3.4: $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$, Eb_{11} 139°-141° $n_D^{15.5}$ 1.4680; $D_4^{18.5}$ 0.998.

RM	Calculé	52,95	Trouvé	52,9.		
	Trouvé	C 64,92	H 11,43	Calculé	C 63,16	H 11,57.

Méthyl 2-hexanol 2-one 3: $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$, Eb_{11} 60°-62°; D_4^{15} 0,899; n_D^{18} 1.419.

RM	Calculé	36,2	Trouvé	36,5.		
	Trouvé	C 65,01	H 10,87	Calculé	C 64,61	H 10,77.

Semi-carbazone $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$; F. 136°-137° (corrigé).

N	Trouvé	22,5	Calculé	22,5.
---	--------	------	---------	-------

Butyrolne: $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$, Eb_{11} 85°-85°; $D_4^{19.5}$ 0,922; $n_D^{19.5}$ 1,4335.

RM	Calculé	40,68	Trouvé	40,63.
----	---------	-------	--------	--------

La littérature chimique indique Eb_{11} 85° (2); D_4^{15} 0,936 (2); $D_4^{16.7}$ 0,91075; $n_{D,11}$ 1,43455 (6); semi-carbazone F. 147° (2).

Trouvé F. 145°-146°.

Isobutyrate d'éthyle et acétone.

Diméthyl 2.4-isopropyl 3-pentane-triol-2.3.4: $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$, Eb_{11} 134°-135° n_D^{15} 1,477; D_4^{18} 1,014.

RM	Calculé	52,95	Trouvé	52,95.		
	Trouvé	C 64,76	H 11,63	Calculé	C 63,16	H 11,57.

Le cétole n'a pu être isolé jusqu'ici qu'en quantités très faibles.

Isobutyrolne: $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$, Eb_{11} 65°-66°; Eb_{11} 177°-178°; D_4^{15} 0,917; n_D^{15} 1,426

RM	Calculé	40,68	Trouvé	40,24; on trouve	Eb_{11} 175°-180° (3)
----	---------	-------	--------	------------------	--------------------------------

Acétate d'éthyle et acétone.

Pentaméthylglycérol $C_8H_{18}O$, Eb_{11} vers 130° , cristallisé dans l'éther de pétrole F. 116° - 117° ; Favorski et Oumnova (7) indiquent F. 118° - 119° .

Trouvé C 58,7 H 11,4 Calculé C 59,2 H 11,1.

Méthyl-3-butanol 3-one 2 : $C_6H_{12}O$, Eb : 141° - 142° D_4^{15} 0,9668; n_D^{15} 1,4195.

RM Calculé 26,82 Trouvé 26,67.

Semicarbazone F. 163° ,5- 164° (corr.); oxime recristallisée dans le benzène F. 84° - 85° . On trouve Eb : 141° - 142° (8), $D_4^{17,5}$ 0,9578 (9) et D_4^{11} 0,9632 (8); semicarbazone F. 164° (9); oxime F. 85° - 86° (8), (9).

Acétate d'éthyle et méthyl-éthyl-cétone.

Triméthyl 3.4.5-heptane-triol-3.4.5 : $C_{10}H_{20}O$, Eb_{11} vers 140° , se solidifie partiellement, on peut ainsi isoler facilement un des isomères possibles, recristallisé éther de pétrole F. 105° ,5- 106° .

Trouvé C 62,8 H 11,6 Calculé C 63,1 H 11,5.

Méthyl-3-pentanol 3-one-2 : $C_8H_{16}O$, Eb_{11} : 52° ; Eb : 152° ; D_4^{19} 0,9354; n_D^{19} 1,4230.

RM Calculé 31,44 Trouvé 31,50.

Semi-carbazone, recristallisée dans l'alcool F. 148° ,5- 149° ,5. On indique Eb : 154° , D_{11} 0,9496, semi-carbazone F. 150° (10).

Propionate d'éthyle et acétone.

Diméthyl 2.4-éthyl-3-pentane-triol-2.3.4 : $C_9H_{18}O$, Eb_{11} : 132° par distillation rapide, car il se solidifie vite, et recristallisé dans l'éther de pétrole F. 79° ,5- 80° , très soluble dans l'alcool, assez peu soluble dans l'eau.

Trouvé C 61,1 H 11,36 Calculé C 61,36 H 11,36.

Méthyl-4-pentanol 4-one-3 : $C_8H_{16}O$, Eb : 154° D_4^{15} 0,9377; n_D^{15} 1,4238;

RM Calculé 31,44 Trouvé 31,55.

semi-carbazone F. 131° ,5- 132° , après cristallisation dans benzène, puis alcool; on n'observe ce point de fusion que si la substance est chauffée lentement dans le tube à partir d'une température inférieure à 120° ; portée rapidement au-dessus de 120° , elle se ramollit, et peut même fondre à 124° ; on observe le même phénomène sur le composé préparé d'après Geurden (11) et son mélange avec le nôtre

Propiotne $C_8H_{16}O$, Eb : 166° - 167° ; Eb_{11} 67° - 68° ; $D_4^{13,5}$ 0,9539; $n_D^{13,5}$ 1,4298;

RM Calculé 31,44 Trouvé 31,40.

semi-carbazone F. 140° ,5- 141° . On a indiqué Eb_{11} : 72° - 73° (2); $D_4^{16,5}$ 0,94191 (6); $n_D^{16,5}$ 1,42948 (6); semi-carbazone F. 137° (2).

Benzoate d'éthyle et acétone.

Diméthyl 2.4-phényl 3-pentane-triol-2.3.4 : $C_{13}H_{18}O$, Eb_{11} : 168° - 169° ; $n_D^{12,5}$ 1,5202; $D_4^{12,5}$ 1,079.

RM Calculé 68,21 Trouvé 68,16.

Trouvé C 69,8 H 8,5 Calculé C 69,6 H 8,9.

Benzoate d'éthyle et méthyl-éthyl-cétone.

Diméthyl 3.5-phényl 4-heptane-triol-3.4.5 : $C_{21}H_{26}O$, Eb_{11} : 175° - 177° ; n_D^{13} 1,513; D_4^{13} 1,082.

RM Trouvé 71,8 pour 72,4 calculé.

Trouvé C 70,0 H 9,0 Calculé C 71,4 H 9,5

Les glycérols ne sont absolument purs et ne donnent de bons chiffres à l'analyse

que s'ils ont été obtenus cristallisés; dans le cas contraire ils sont d'autant moins purs que leur point d'ébullition est plus élevé.

(1) BOUVEAULT L. et G. BLANC, *Bull. Soc. Chim.* (3), 1904, 31, 660. — (2) L. BOUVEAULT et R. LOCQUIN, *Bull. Soc. Chim.* (3), 1906, 33, 629. — (3) J. SNELL et S. M. Mc ELVAIR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1931, 53, 758. — (4) ADICKES et MEISTER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1935, 68, 2191. — (5) J. WIEMANN, *C. R.*, 1941, 212, 764. — (6) ANDERLINI, *Gazz. Chim. Italiana*, 1895, 25 11, 165. — (7) FAVORSKI et OUMNOVA, *Journ. Soc. physico-chim. russ.*, 1912, 44, 1381. — (8) FAVORSKI, *Jour. prakt. Chemie*, 1913, [2], 88, 662. — (9) SCHREIBER FISCHER, *Berichte deutsch. chem. Ges.*, 1922, 55, 2922. — (10) DIELS, JOHLIN, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1911, 44, 406. — (11) GEURDEN, *Bull. Acad. Belgique*, 1926, [5], 11, 707.

(Faculté des Sciences de Liège.

Laboratoire de Chimie générale et Chimie organique.)

**N° 129. — Sur la condensation de l'acétylène avec les aldéhydes;
par M. P. SEGUIN (11.5.45).**

La plupart des procédés de condensation de l'acétylène avec les cétones ne s'étendent aux aldéhydes qu'avec un rendement très faible ou nul. Seuls Mc Grew et Adams (1) indiquent avoir obtenu 50 0/0 dans l'action de l'aldéhyde propionique sur l'acétylène dans une solution d'amidure de sodium dans l'ammoniac liquide. Mais les constantes qu'ils donnent pour le pentyne-1-ol-3 formé semblent montrer que ce produit est souillé d'un peu de méthyléthylacroléine, produit de crotonisation de l'aldéhyde propionique.

De bons rendements sont donnés par le procédé catalytique décrit par un brevet de l'I. G. Farbenindustrie (2), mais il présente l'inconvénient d'exiger l'emploi d'une bombe dans laquelle on chauffe la solution d'aldéhyde à 125° sous une pression de 10 atm d'acétylène.

Quant à la méthode de condensation sur la potasse anhydre (3), elle s'applique bien aux aldéhydes ramifiés dont la résinification est relativement lente. C'est ainsi qu'avec l'aldéhyde isobutyrique nous avons obtenu le méthyl-4-pentyne-1-ol-3 avec un rendement un peu supérieur à 50 0/0. Toutefois quand on passe à l'aldéhyde butyrique, le rendement tombe à 30 0/0. Il est pratiquement nul avec l'aldéhyde acétique qui se résinifie très facilement. Nous avons au contraire obtenu de bons rendements en utilisant comme agent de condensation un mélange de potasse anhydre et d'amidure de sodium, alors qu'en opérant dans les mêmes conditions avec l'un ou l'autre de ces corps, les résultats étaient plus faibles, ou même nuls.

Bien que très supérieurs dans l'ensemble, nos résultats étaient cependant assez variables d'une expérience à l'autre, même en conservant un mode opératoire aussi constant que possible. Nous attribuons ces variations à l'amidure de sodium qui n'est pas un produit physiquement bien défini et dont les propriétés varient souvent de façon sensible d'un échantillon à un autre.

Nos expériences ont porté :

1° Sur l'aldéhyde acétique. Nous avons obtenu le butyne-1-ol-3 avec un rendement variable entre 20 et 45 0/0;

2° Sur l'aldéhyde propionique, avec un rendement de 75 0/0 en pentyne-1-ol-3;

3° Sur l'aldéhyde butyrique, avec un rendement de 60 à 70 0/0 en hexyne-1-ol-3;

4° Sur l'aldéhyde isobutyrique. La seule expérience que nous ayons pu faire n'a pas donné un rendement supérieur à celui de la condensation sur potasse seule.

5° Sur le citronellal. Nous avons obtenu avec un rendement de 42 0/0 un liquide dont les constantes sont :

$$E_b = 97^\circ \quad n_{20} = 1,4708 \quad d_{20} = 0,8863$$

R.M. calculé pour $\text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-CH-CH}_2\text{-CHOH-C}\equiv\text{CH}$ 56,74 R.M. théorique 56,59

6° L'aldéhyde benzofique donne presque uniquement la réaction de Cannizzaro;

7° Avec les aldéhydes éthyléniques suivants : aldéhyde crotonique et aldéhyde cinnamique, la résinification est totale;

8° Le chloral réagit énergiquement sur l'amidure de sodium dès qu'il est mis en sa présence; dans ce cas non plus nous n'avons donc pu observer de condensation.

Mode opératoire. — Pour une molécule d'aldéhyde, on emploie un mélange de 150 g de potasse très anhydre, pulvérisée et de 40 g d'amidure de sodium, en suspension dans 300 g de solvant très anhydre.

La nature de ce solvant importe peu; l'essentiel est qu'il ne réagisse pas sur la potasse ou l'amidure et qu'il dissolve bien l'acétylène à la température de réaction (vers -10°).

Nous avons utilisé avec un égal succès l'éther ordinaire, le méthylal et le formol cyclique du glycol.

Ce mélange, contenu dans un ballon, est maintenu dans un bon mélange réfrigérant. La température ne doit pas monter au-dessus de -5° . Un agitateur mécanique le brasse de façon continue dans une atmosphère d'acétylène, de préférence sous une légère pression, de façon à maintenir le liquide toujours saturé en acétylène. On y fait tomber goutte à goutte l'aldéhyde en solution à peu près normale dans le solvant. Il se dégage des quantités notables de gaz ammoniac. Aussi est-on obligé de purger assez fréquemment l'atmosphère du ballon de façon à permettre une bonne absorption de l'acétylène.

La réaction une fois terminée, on décante la plus grande partie du solvant et, en maintenant toujours la température très basse, on traite avec précaution la masse pâteuse résiduelle par de la glace, jusqu'à dissolution complète. On décante à nouveau le solvant restant, puis on extrait plusieurs fois la solution aqueuse avec du solvant propre.

On réunit ensuite toutes les portions de solvant, on neutralise par un courant de CO_2 et on dessèche sur carbonate de potassium puis on distille avec un bon rétrogradeur.

(1) *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, 59, 1497. — (2) B. F. 841.500 du 80 juillet 1938. I. G. Farbenindustrie A. G. — (3) FAVORSKY, *Bull. Soc. Ch.*, 1901, 26, 284. — B. F. 860.185 du 16 juin 1939. Compagnie de Produits chimiques et électrométallurgiques Alais, Froges et Camargue et Fabriques de Produits chimiques de Thann et Mulhouse.

**N° 130. — Dérivés benzylidéniques de quelques céto-stéroïdes;
par MM. Léon VELLUZ et André PETIT (1.5.45).**

Nous décrivons, dans ce travail, quelques combinaisons benzyliéniques dérivant de la *trans*-déhydroandrostérone, I, de la Δ_4 -androstène-dione-3.17, II, de la prégnénolone, III, et de la nor-cholesténolone, IV. L'extrême facilité de réaction du benzaldéhyde avec ces différents céto-stéroïdes fournit une nouvelle preuve de la mobilité des hydrogènes voisins du carbonyle. Certains dérivés benzylidéniques en 16 offrent l'intérêt de pouvoir être oxydés par le tétraoxyde d'osmium et de conduire aux dérivés oxo correspondants (1).

Benzylidène-16-trans-déhydroandrostérone $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}_2$ = 376,2 (V).

On porte à reflux le mélange :

<i>Trans</i> -déhydroandrostérone.....	1 g
Benzaldéhyde.....	1 cm ³
Méthanol.....	10 cm ³
CO_2HK	1 g
Eau.....	4 cm ³

Après 4 heures d'ébullition, on note un début de cristallisation du dérivé benzyliénique. Après 10 heures, on interrompt le chauffage et procède aux traitements usuels. On recristallise dans l'acétate d'éthyle et sèche pendant 2 heures à 120° , sous vide. Rendement : 80 0/0. F. 209° - 210° (bloc); $(\alpha)_D = -26,5$ CHCl_3 , $c = 1$ 0/0).

Analyse :

Théorie	C 82,92,	H 8,57
Trouvé	82,70,	8,46
	82,46,	8,60

L'ester acétique, $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_3$, obtenu par l'anhydride acétique et la pyridine fond à 255° - 256° (bloc). Son indice de saponification est 134 (théorie 133,9).

Soumise à l'hydrogénation en présence de nickel de Raney, la benzylidène-16-*trans*-déhydroandrostérone fixe rapidement une molécule d'hydrogène. Le dérivé dihydrogéné, F. 170° - 171° , $(\alpha)_D = +75^{\circ}$ (CHCl_3 , 1 0/0), peut également être acétylé et fournir un monoacétate, F. 170° - 171° . L'hydrogénation porte donc bien sur la double liaison benzylidénique et non sur le carbonyle en 17.

La benzylidène-16-*trans*-déhydroandrostérone absorbe, dans le chloroforme, environ 1,25 mol. de brome; la bromuration intéresse donc presque exclusivement la double liaison 5.6 et non la double liaison benzylidénique. Elle ne réagit ni avec le semicarbazide, ni avec le réactif T de Girard et Sandulesco.

Benzylidène-16- Δ_4 -androstène-dione-3.17, $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}_2$ (VI) = 374,2.

Ce corps a été préparé par l'intermédiaire de son éther éthylique énolique, $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_2$, VII, qui fut décrit récemment par Stodola et Kendall (*), comme terme de passage dans la préparation de la céto-16-testostérone (1). Nous avons obtenu

(*) Par suite des difficultés de bibliographie, nous n'avons eu connaissance de cette publication que par le *Chem. Zentr.* (1943, 1, 631) et après achèvement de notre travail.

(1) F.-H. STODOLA et E.-C. KENDALL, *J. Org. Chem.*, 1941, 6, 837-840.

cet ester énolique à partir de l'ester énolique de la Δ^4 -androstènedione-3.17, dans les mêmes conditions que la benzylidène-déhydroandrostérone. Le produit brut est recristallisé dans le chloroforme. F. 197°-198° (181°-186° d'après Stodola et Kendall), $(\alpha)_D = 111,5$ (CHCl_3 ; $c = 1$ 0/0).

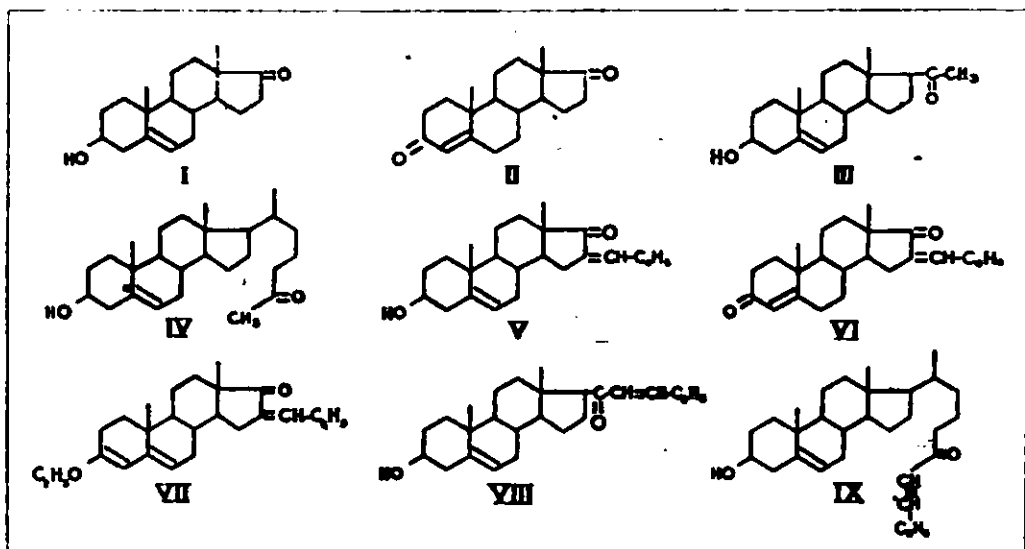
Analyse :

Théorie	C 88,52,	H 8,52
Trouvé	82,8	8,86

Ce dérivé fournit par hydrolyse rapide (30 min.) dans le méthanol sulfurique (SO_3H , 0,15 N), la benzylidène-androstènedione. Le rendement est quantitatif. F. 189°-190°. $(\alpha)_D = -20^\circ$ (CHCl_3 ; $c = 1$ 0/0).

Analyse :

Théorie	C 88,88,	H 8,08
Trouvé	82,6	8,02



Benzylidène-21-prégnénolone, $\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{O}_3 = 404,3$ (VIII).

Dans des conditions identiques, la prégnénolone, III, réagit avec le benzaldéhyde et fournit un dérivé cristallisé en paillettes, F. 132°-133°, $(\alpha)_D = -18,5$ (CHCl_3 ; $c = 1$ 0/0).

L'ester acétique, $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_3$, fond à 177°-178°, $(\alpha)_D = -5^\circ$ (CHCl_3 , 1 0/0).
Indice de saponification :

Calculé 125,5 Trouvé 125.

La semicarbazone, $\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{O}_3\text{N}_2$, fond à 184°-185°.

Théorie N 9,32 Trouvé 9,23.

La structure VIII est rendue très probable par la condensation analogue du benzaldéhyde avec la méthylcyclohexyl-cétone, qui conduit à l' ω -benzal-hexahydroacétophénone.

Pour la prégnénolone, la réaction doit donc porter sur les hydrogènes en 21 (α par rapport au carbonyle) et non en 16 (β par rapport au carbonyle).

Soumise à l'hydrogénation en présence de nickel de Raney, la benzylidène-prégnénolone fixe rapidement 1 mol. d'hydrogène. Le dérivé dihydrogéné, F. 137°-138°, $(\alpha)_D = +6,5$ (CHCl_3 ; $c = 1$ 0/0), peut également être acétylé et fournir un monoacétate, F. 127°-128°. L'hydrogénation porte sur la double liaison benzylidénique et non sur le carbonyle en 20.

Indice de saponification :

Calculé 124,9 Trouvé 125.

La benzylidène-21-prégnénolone absorbe, dans le chloroforme, environ 1 mol. de brome. La bromuration intéresse donc exclusivement la double liaison 5.6 et non la double liaison benzylidénique. Le dérivé dihydrogéné absorbe également 1 mol. de brome.

A l'égard du réactif T de Girard et Sandulesco, la benzylidène-prégnénolone se

comporte comme un corps non cétonique, tandis qu'elle réagit normalement avec le semicarbazide, comme on l'a vu ci-dessus.

Benzylidène-nor-cholesténolone, IX, $C_{28}H_{44}O_2 = 474,3$.

Les conditions sont identiques aux précédentes. F. 120° puis 154° - 155° ;

$\alpha_D^{20} = -39^\circ$ ($CHCl_3$; $c = 1,0/0$).

L'ester acétique, $C_{30}H_{46}O_3$, fond à 128° - 129° .

Indice de saponification :

Calculé 108,8 Trouvé 107.

La semicarbazone, $C_{28}H_{44}O_2N_2$, fond à 248° - 249° .

Théorie N 7,90 Trouvé 7,64.

En opposition avec les dérivés benzylidéniques précédents, la benzylidène-nor-cholesténolone, soumise à l'hydrogénation en présence de nickel de Raney, fixe 2 mol. d'hydrogène. Dans ce cas, l'hydrogénation porte à la foi sur la double liaison benzylidénique et sur le carbonyle. Cependant, nous n'avons pas pu obtenir, par acétylation du dérivé hydrogéné, un diacétate cristallisé. On a recueilli une huile dont l'indice de saponification n'était pas très éloigné de la théorie pour deux restes acétyles :

Trouvé 181,6 Théorie 199,2.

Par analogie avec la condensation du benzaldéhyde et de la méthyl-éthyl-cétoène en milieu alcalin nous attribuons à la benzylidène-nor-cholesténolone la structure IX.

(Services scientifiques
des Établissements Roussel.)

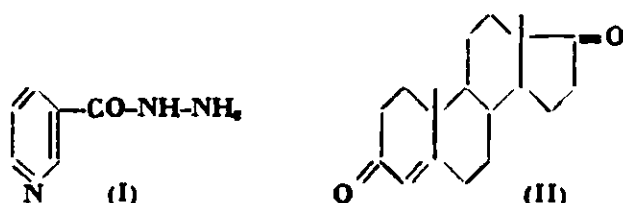
N° 130 bis. — Recherches sur la séparation des céstéroïdes. I. — Précipitation élective de la Δ_4 -androsténone-3.17 par l'hydrazide nicotique; par MM. Léon VELLUZ et André PETIT (21.8.45).

L'étude systématique des réactions entre un grand nombre de céstéroïdes et de dérivés hydraziniques nous a conduit à observer l'action précipitante, très élective, de certains de ces dérivés. A cet égard, l'un des exemples les plus nets nous a été fourni par l'hydrazide nicotique (réactif N par abréviation), 1.

Au cours des recherches effectuées dans ce domaine, depuis plusieurs années, nous avons étudié les céstéroïdes suivants :

Prégnène-5-ol-3 β -one-20 ;
Acétate de prégnène-5-ol-3 β -one-20 ;
Progesterone ;
Acétoxy-21-prégnène-5-ol-3 β -one-20 ;
Acétate de désoxy-corticostérone ;
Androstanol-17-one-3 ;
Trans-déhydro-androstérone ;
Acétate de trans-déhydro-androstérone ;
Testostérone (trans) ;
Acétate de testostérone (trans) ;
Propionate de testostérone (trans) ;
Méthyl-17-testostérone ;
 Δ_4 -androstène-dione-3.17 ;
Androstadiène-1.4-ol-17-one-3 ;
Benzoate d'androstadiène-1.4-ol-17-one-3 ;
Œstrone ;
Benzoate d'œstrone ;
Méthyl-3-œstrone ;
Éthyl-3-œstrone ;
Equiline.

Parmi les hydrazides, nous n'avons retenu que les plus accessibles, tant en série aromatique qu'en série hétérocyclique. Le but que nous nous proposons était, non pas de trouver un dérivé hydrazinique précipitant le plus grand nombre possible de dérivés carbonylés, mais, tout au contraire, de rechercher des réactifs aptes à séparer *quantitativement* et *électivement* tel ou tel céstéroïde parmi ceux auxquels nous nous intéressions. Il fallait, en même temps, qu'à partir de l'hydrazide obtenue, le corps carbonylé puisse être facilement régénéré. L'exemple du réactif N montre que le but recherché peut être atteint dans certains cas.



Parmi les 20 cétostéroïdes que nous venons de mentionner, un seul, en effet, est précipitable par l'hydrazide nicotique : c'est la Δ_4 -androstènedione-3.17, II. Le fait est d'autant plus significatif que des corps carbonylés voisins ne fournissent, dans les mêmes conditions, aucun dérivé insoluble. Tel est le cas, notamment, de la transdèhydroandrostérone (carbonyle en 17), de la testostérone (carbonyle en 3), de la progestérone (carbonyles en 3 et 20).

Le réactif N fournit, avec la Δ_4 -androstènedione-3.17, II, une di-hydrazone pratiquement insoluble à froid dans le méthanol ou l'éthanol. Le réactif est lui-même soluble dans 6 parties de méthanol à l'ébullition et 35 parties de méthanol à la température ordinaire. En pratiquant la condensation en milieu éthanolique dans les conditions indiquées plus loin, le rendement dépasse 95 %. La précipitation de la Δ_4 -androstène-dione-3.17 est donc quantitative. Elle ne nécessite pas un excès de réactif N. La méthode s'applique à la séparation de mélanges de cétostéroïdes qui ne contiennent que des quantités minimales de Δ_4 -androstène-dione-3.17.

L'hydrazone obtenue est facilement hydrolysable en liqueur acide. La Δ_4 -androstène-dione-3.17 pure peut être ainsi récupérée avec un rendement de 90 %.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Hydrazide nicotique (réactif N).

En complément des données de la littérature, nous indiquons que cet hydrazide peut être préparé à froid, avec un excellent rendement.

Dans 2 litres d'alcool absolu, on verse 2 kg de nicotat d'éthyle, puis, en une seule fois 1.320 g d'hydrate d'hydrazine pur. Après repos pendant une nuit, on essore et lave à l'alcool. Par concentration de la liqueur on obtient un second jet. Le rendement total est de 95 %. F. 160°-161° (bloc).

Dinicolythydrazone de la Δ_4 -androstène-dione-3.17, $C_{21}H_{30}O_2N_2$.

On dissout 1 g de Δ_4 -androstène-dione-3.17 dans 20 cm³ de méthanol et 1 cm³ d'acide acétique, puis on ajoute 1 g de réactif. Après une heure d'ébullition à reflux et refroidissement, on sépare la di-hydrazone avec un rendement de 97 % sous forme d'un précipité cristallisé fondant au delà de 300°.

Analyse; Théorie : N 16,02 Trouvé N 16,26.

Hydrolyse. — On met en suspension 2 g de dihydrazone dans 9 cm³ d'alcool absolu. On porte à l'ébullition, puis on introduit 6 cm³ d'une solution hydro-alcoolique d'acide chlorhydrique (ClH conc. 1, eau 2, alcool 3 cm³). Après quinze minutes d'ébullition à reflux, on précipite dans un excès d'eau chlorhydrique titrant environ 4 % ClH. On filtre, lave à l'eau chlorhydrique, puis à l'eau et on sèche.

On régénère d'emblée la Δ_4 -androstène-dione-3.17 pure, F. 171°-172° (α)_D = 190° $\pm$ 1° (alcool, c = 1 %).

Rendement : 90 %.

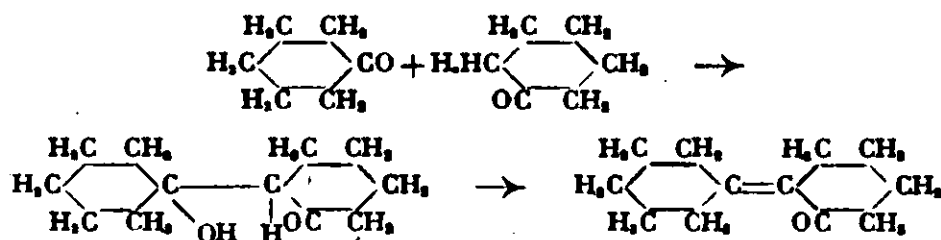
(Services scientifiques des Établissements Roussel.)

N° 121. — Préparation de la cyclohexylidène-cyclohexénone à partir de la cyclohexanone; par M. H. GAULT, M^{lle} L. DALTROFF et M^{me} J. ECKTRIDON (3.5.45).

Les modes de formation et de préparation ou de fabrication de la cyclohexylidène-cyclohexanone à partir de la cyclohexanone que l'on trouve décrits dans la littérature reposent sur la condensation bimoléculaire de cette cétone, soit sous l'action prolongée de la chaleur, méthode qui ne présente pas d'intérêt pratique en raison des faibles rendements obtenus, soit sous l'action des agents chimiques de condensation les plus divers.

C'est ainsi qu'outre l'éthylate de sodium cité dans le travail initial de Walach (1), de l'acide chlorhydrique employé à l'état gazeux, ou de solution aqueuse

qui conduit à la cyclohexylidène-cyclohexanone par déchlorhydratation de la chlorocyclohexyl-cyclohexanone intermédiairement formée, on trouve mention de l'amidure de sodium, de l'hydrure de calcium, du chlorure de zinc et, enfin, de l'acide sulfurique en solution méthylalcoolique.



Ces agents de condensation présentent divers inconvénients dont nous signalons, entre autres, les suivants :

L'acide chlorhydrique conduit, après déchlorhydratation de la chlorocyclohexyl-cyclohexanone, à des cyclohexylidène-cyclohexanones dont il est très difficile d'éliminer les dernières traces de chlore.

L'éthylate de sodium, l'amidure de sodium et l'hydrure de calcium ne peuvent être considérés comme des agents chimiques aisément utilisables, surtout à l'échelle industrielle. Le chlorure de zinc ne paraît être doué que d'un faible pouvoir de condensation.

Enfin, l'emploi de l'acide sulfurique en solution méthylalcoolique introduit une complication inutile par la mise en œuvre d'alcool méthylique.

Pour ce qui a trait aux solutions aqueuses d'acide sulfurique, on ne trouve, dans la littérature, qu'une mention indirecte de leur emploi dans le travail que Manich (2) a consacré à l'obtention du dodécahydro-triphénylène par condensation trimoléculaire de la cyclohexanone. Cet auteur se contente de signaler que cet hydrocarbure ne se forme pas lorsqu'on substitue une solution aqueuse d'acide sulfurique (au titre probable d'environ 30 0/0) à la solution méthylalcoolique de ce même acide et il ne donne aucune indication sur la condensation dimoléculaire de la cyclohexanone, sous l'influence de l'acide sulfurique dilué, en cyclohexylidène-cyclohexanone.

Nous avons repris cette étude et nous avons trouvé que l'acide sulfurique en solution aqueuse est un remarquable agent de condensation bimoléculaire, mais qu'il ne donne de bons résultats qu'à condition que le titre de l'acide soit compris dans des limites étroites et, en fait, soit voisin de 60 0/0. L'acide sulfurique à un titre plus élevé et, entre autres l'acide sulfurique concentré à 66° B donne lieu à une attaque profonde de la cyclohexanone ou des produits primaires de sa transformation, les acides plus dilués (20 0/0, 30 0/0, 40 0/0, 50 0/0) n'étant doués que d'un faible pouvoir de condensation.

Nous avons pu déterminer, par une étude méthodique dont nous croyons inutile de reproduire les détails, les conditions optimum d'emploi de l'acide sulfurique comme agent de condensation bimoléculaire de la cyclohexanone, conditions que nous précisons ci-après.

Mode opératoire. — On verse, à la température ordinaire, par larges filets et en agitant, 1.000 g de cyclohexanone technique dans 1.000 g d'acide sulfurique à 60 0/0. On note une élévation de température qui porte la solution homogène obtenue aux environs de 30°. Au bout de 2 heures, la solution commence à se troubler et, abandonnée à elle-même pendant 24 heures, se sépare en 2 couches. On recueille par décantation une couche supérieure I de 585 g et une couche inférieure II (eaux sulfuriques) de 1.420 g. On dilue la couche II avec un poids égal d'eau (1.420 g) et sépare par décantation les deux couches formées. On recueille ainsi une couche supérieure III de 230 g et une couche inférieure IV (eaux sulfuriques) de 2.610 g. On réunit les deux couches I et III (815 g) et lave 5 fois avec, chaque fois, 80 g d'une solution saturée de sulfate de sodium. On sèche sur sulfate de sodium sec et chasse, par distillation à la pression ordinaire, la cyclohexanone non entrée en réaction. On recueille ainsi 185 g de cyclohexanone récupérée. Le résidu de la distillation est la cyclohexylidène-cyclohexanone brute (628 g).

En soumettant les eaux sulfuriques résiduelles à un entraînement par la vapeur d'eau, on recueille, pour 1.000 g d'eaux sulfuriques, 170 g d'eau à 10 0/0 de cyclohexanone dissoute tandis que l'on sépare par décantation environ 30 g de cyclohexanone.

Les eaux à 10 0/0 de cyclohexanone peuvent être recyclées, la quantité de cyclohexanone ainsi remise en œuvre étant de 17 g, de telle manière que le poids total de cyclohexanone récupérée dans les eaux sulfuriques est de 47 g et, dans l'opération totale, de 122 + 185 g, c'est-à-dire de 307 g.

Le poids total de cyclohexanone entrée en réaction étant de 693 g, le rendement en cyclohexylidène-cyclohexanone brute est voisin de 100 0/0.

Rectification. — En distillant, sous 18-20 mm, 630 g de cyclohexylidène-cyclohexanone brute, on recueille les fractions suivantes :

150°	25 g
150°-155°	525 g
Résidu	70 g

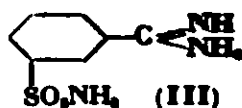
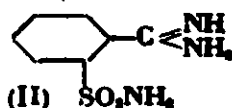
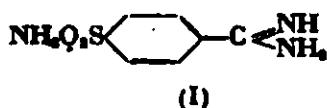
La fraction 150°-155° est constituée par la cyclohexylidène-cyclohexanone pure. Le rendement en cyclohexylidène-cyclohexanone pure s'établit ainsi aux environs de 83 0/0.

En opérant dans des conditions identiques à celles qui viennent d'être décrites, mais en employant *uniquement*, comme matière première, de la cyclohexanone récupérée d'opérations précédentes, on obtient en cyclohexylidène-cyclohexanone brute et en cyclohexylidène-cyclohexanone pure, des rendements qui sont respectivement de 99 à 100 0/0 et de 76 0/0.

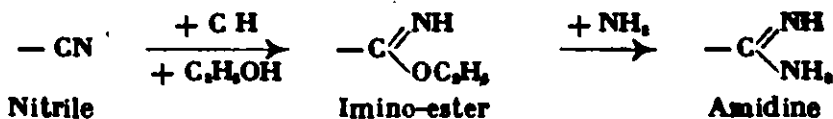
(1) WALLACH, *Ber.*, 0000, 29, 2965. — (2) MANNICH, *Ber.*, 0000, 40, 137.

N° 132. — Sur les sulfamides-amidines. — V. Métasulfamido-benzamidine et ses dérivés de substitution ;
par R. DELABY, J. V. HARISPE et J. PARIS (3.5.45).

Au cours des précédents exposés (1-2-3-4), nous avons décrit préparations et propriétés de la *para-sulfamido-benzamidine* (I) et de ses dérivés plus ou moins substitués. Poursuivant l'étude de cette famille, nous avons voulu vérifier si les procédés mis au point à cette occasion se prêtaient encore à l'obtention des isomères *ortho* (II) et *méta* (III).



Rappelons tout d'abord que le benzonitrile (déjà porteur en para du groupement sulfamide) nous a servi jusqu'à présent de point de départ pour l'élaboration des benzamidines selon le schéma classique :



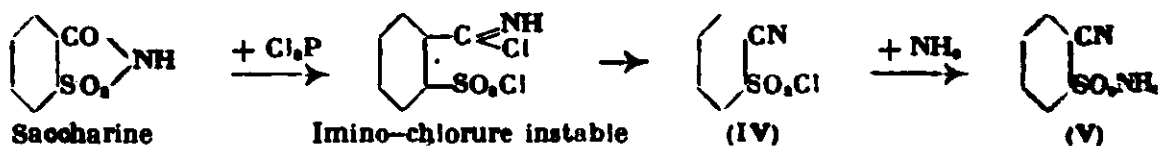
où une amine primaire ou secondaire peut suppléer l'ammoniac au cours de la dernière réaction.

Pour les synthèses désormais envisagées, il fallait donc prévoir l'emploi des *o* et *m*-sulfamido benzonitriles à titre de corps générateurs des imino-esters et amidines correspondants. Une première étape de notre travail a donc consisté à préparer des corps du type :



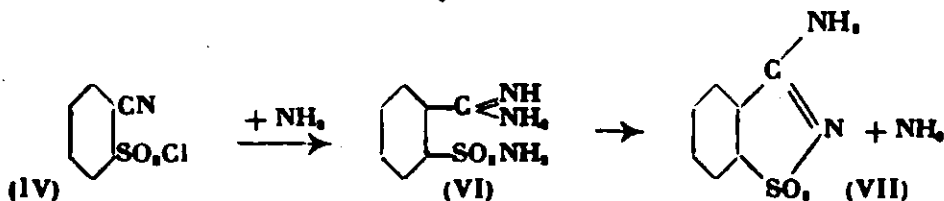
Préparation de l'*ortho*-sulfamido benzonitrile.

Jesurum (5) a déjà préparé l'*o*-sulfamido benzonitrile (V) par action de l'ammoniaque en quantité calculée, à froid, sur le chlorure d'*o*-cyano benzène sulfonyl (IV), lui-même obtenu à partir de la saccharine et du pentachlorure de phosphore.



Ce savant échoua dans ses tentatives de préparation d'un imino-ester à partir du nitrile (IV) et rapprocha ce fait des essais également infructueux que Pinner (6) entreprit à partir des méthyl-2, diméthyl-2.4 et 2.5 benzonitriles ainsi que de l'*o*-

cyano naphthalène; pour ce dernier auteur, on peut s'attendre au même échec avec tous les benzonitriles o-substitués, quoique l'o-cyano phénétol témoigne d'une faible réactivité. Signalons enfin que pour expliquer la formation de pseudo-saccharinamide (VII) par l'action d'un excès d'ammoniaque à chaud sur le nitrile (IV), Jesurum (5) imagina la formation intermédiaire d'o-sulfamido benzamidine (VI), suffisamment instable pour perdre spontanément les éléments de l'ammoniac :



Malgré ces données bibliographiques peu encourageantes, nous avons voulu répéter les expériences de Jesurum. Partant de 25 g de sulfimide benzolique, nous avons obtenu 12 g de nitrile (IV), F. 69°-70° (Rt : 46 0/0), puis 8,5 g d'o-sulfamido benzonitrile (V) F. 160° (Rt : 78,5 0/0).

Selon la technique classique de Pinner (*loc. cit.*), nous avons alors tenté de préparer l'imino-ester correspondant ou o-sulfamido iminobenzoate d'éthyle :



La solution de nitrile dans l'alcool absolu, saturée de gaz chlorhydrique sec, n'a rien laissé déposer. Par addition d'éther anhydre, nous avons obtenu des cristaux, F. 160°, constitués par le nitrile inaltéré (*). Cet échec, joint à l'impossibilité actuelle de renouveler notre matière première de départ (saccharine), nous a fait abandonner l'étude des o-sulfamido benzamidines pour celle des isomères méta-substitués.

Préparation du méta-sulfamido benzonitrile.

Pour des raisons exposées plus loin, nous avons suivi deux voies différentes ayant au départ une étape commune : celle de la préparation du chlorure de *m*-carboxy benzène sulfonyle (VIII). Ce composé s'obtient avec un bon rendement par action de la chlorhydrine sulfurique en excès sur l'acide benzoïque, selon Snüles et Stewart (7).

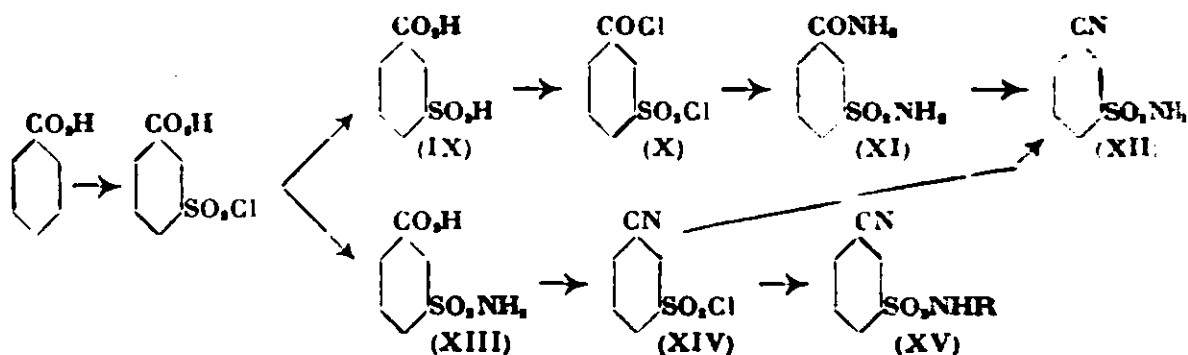
La fixation du groupe SO_2Cl est prépondérante en méta comme il est de règle dans toutes les sulfonations de l'acide benzoïque; toutefois, une petite quantité de l'isomère *para* accompagne le produit principal. On l'en sépare au mieux par l'artifice proposé naguère par Ruggli et Grün (8) qui consiste, après hydrolyse du chlorure d'acide (VIII), à faire une cristallisation fractionnée des sels acides de baryum des diacides *m*- et *p*-carboxy benzène sulfoniques. L'isomère *para*, beaucoup moins soluble, est éliminé en tête. Des eaux mères, on sépare facilement le dérivé *m*-ta (IX) où nous n'avons pu déceler l'isomère *ortho*, générateur de phénol-sulfone-phthaléine, selon Auger et Vary (9).

L'action des agents chlorurants sur l'acide *m*-carboxy benzène sulfonique conduit à des produits diversement substitués suivant les conditions d'expérience; c'est au *semi-chlorure* $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})(\text{SO}_2\text{Cl})$ qu'on aboutit à partir d'une molécule de pentachlorure de phosphore (10) ou d'un excès de chlorhydrine sulfurique (7), au *semi-chlorure inversé* $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COCl})(\text{SO}_2\text{H})$ avec le chlorure de thionyle à basse température (11), enfin au *dichlorure* $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COCl})(\text{SO}_2\text{Cl})$ avec le chlorure de thionyle à l'ébullition ou à partir de 2 molécules de pentachlorure de phosphore. C'est ce dernier agent que nous avons utilisé selon Limpricht et Uslar (12) pour préparer le dichlorure (X) dont l'instabilité ne permet pas un isolement total (retour au *semi-chlorure* par hydrolyse spontanée). C'est donc à partir du produit brut que nous avons préparé le diamide (XI) ou *m*-sulfamido benzamide par action de l'ammoniaque.

Par l'intermédiaire probable de l'imino-chlorure $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_2\text{NH}_2)(\text{CCl}=\text{NH})$, le pentachlorure de phosphore conduit enfin du diamide au *m*-sulfamido benzonitrile (XII), conformément aux derniers auteurs (12) ainsi qu'à Wallach et Huth (13).

Le schéma ci-dessous illustre le chemin suivi, qui correspond à un rendement global de 11,2 0/0 de la théorie à partir de l'acide benzoïque :

(*) Il y a manifestement empêchement stérique, notion inconnue de Jesurum, comme le montreront l'un de nous, en collaboration avec J. C. Guy, dans un mémoire qui sera publié prochainement dans ce Bulletin.



C'est le souci d'atteindre les dérivés *méa* entièrement exempts de leurs isomères de position qui nous avait guidés le long de cette première route, frayée depuis longtemps. Deux raisons nous ont déterminés à en explorer une nouvelle : d'abord l'espoir d'un rendement amélioré, et surtout le dessein de parvenir aux *m*-sulfamides benzonitriles substitués dans le groupement sulfonamide par des restes variés.

Comme nous l'avons montré dans nos précédents exposés (1-3-4), les isomères *para* peuvent être obtenus à partir des amines et du chlorure de *p*-cyano benzène sulfonyl $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2\text{Cl}$, lui-même préparé par la curieuse transposition décrite en 1896 par Remsen, Hartmann et Muckenfuss (14), qui faisaient agir le pentachlorure de phosphore sur l'acide *p*-sulfamido benzoïque. L'isomère de ce dernier l'acide *m*-sulfamido benzoïque (XIII) est facilement obtenu par action de l'ammoniaque sur le chlorure de *m*-carboxy benzène sulfonyl (VIII), décrit ci-dessus. Nous l'avons traité par le pentachlorure de phosphore suivant une technique identique à celle usitée en série *para*, et nous avons réussi à atteindre le chlorure de *m*-cyano benzène sulfonyl (XIV) avec un rendement de 26,8 0/0 de la théorie en produit purifié. Notons cependant que l'ensemble de la réaction de Remsen se passe à des températures un peu inférieures à celles notées pour la série *para* : démarrage dès 40° (au lieu de 60°), décomposition à partir de 120° (au lieu de 140°) du composé phosphoré intermédiaire $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COCl})(\text{SO}_2\text{N} = \text{PCl}_2)$, enfin moindre stabilité du produit final qui ne doit pas être chauffé au-dessus de 195° si l'on veut éviter la formation de *m*-chloro-benzonitrile par perte de SO_2 .

Cette réussite, tout en permettant la synthèse des *m*-sulfonalcoyl- ou aryl-amido benzonitriles (XV), ne modifie guère, toutefois, le rendement global compté à partir de l'acide benzoïque. De 11,2 il passe à 13 0/0 environ, et l'avantage se ramène surtout à un gain de temps.

Quant à la préparation des nitriles du type (XV), elle ne présente rien de particulier. Suivant le cas, nous avons fait agir sur le chlorure (XIV) les amines en solution aqueuse, alcoolique, voire benzénique ou toluénique. Souvent, le mélange s'échauffe spontanément et un court chauffage suffit à parachever la réaction. Les produits, bien cristallisés, ont un point de fusion net et le rendement est en général satisfaisant.

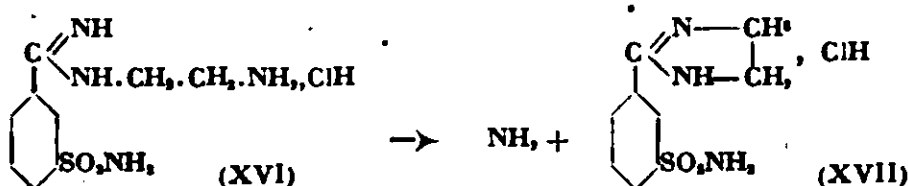


Ces composés ont été obtenus selon la technique classique de PINNER (*loc. cit.*) par action de l'acide chlorhydrique sec sur le nitrile correspondant en solution dans l'alcool absolu à 0°. Très généralement, les chlorhydrates cristallisés ne se séparent qu'après addition d'éther anhydre et repos plus ou moins prolongé à la glacière. Ils sont insolubles dans l'éther sec, très peu solubles dans l'alcool absolu, mais très solubles dans l'eau. Leur rapide décomposition ne permet pas de leur assigner un point de fusion net. Les rendements sont bons.



A partir des imino-esters convenables, nous avons obtenu sans difficultés spéciales les amidines simples ou substituées selon la technique de Pinner déjà éprouvée par nous pour les isomères de la série *para* (action des amines en solution dans l'alcool absolu). Rappelons qu'à froid, on obtient les amidines monosubstituées $-\text{C}(=\text{NH}) \cdot \text{NHR}$ à partir des amines primaires, tandis que les amines secondaires conduisent aux amidines disubstituées non symétriques $-\text{C}(=\text{NH}) \cdot \text{NR}_2$. Les circonstances ayant rendu fort difficile le renouvellement de nos matières premières, nous avons borné là nos travaux, sans tenter d'obtenir à chaud des amidines disubstituées symétriques $-\text{C}(=\text{NH})\text{NHR}$. Une mention spéciale doit cependant être faite à propos de l'éthylène-diamine quand on l'oppose au chlorhydrate de *m*-sulfamido iminobenzoate d'éthyle. Le dérivé monosubstitué attendu (XVI) doit

titrer 20,10 0/0 d'azote. En fait, l'analyse a indiqué 15,72 et 16,00 0/0. Il est donc vraisemblable que, comme nous l'avons démontré dans la série des parasulfamido-benzamidines (2), il doit se former ici le dérivé cyclisé ou *chlorhydrate de (m-sulfamido-phényl) glyoxalidine* (XVII) titrant 16,14 0/0 d'azote et dont on peut expliquer la formation à partir du composé prévu, par perte d'ammoniac aux dépens du groupe imino et de la seconde fonction amine primaire :



Tous les chlorhydrates obtenus sont des cristaux incolores, solubles dans l'eau et l'alcool, très peu dans l'éther; ils présentent une amertume prononcée. Leurs points de fusion sont nets, généralement inférieurs, pour les substituants alcoylés, à ceux de leurs isomères déjà décrits dans la série *para*. C'est l'inverse qu'on observe pour les substituants arylés.

Ajoutons enfin que ces substances se prêtent aisément à la kjeldahlisation sans autre catalyseur que l'acétate de mercure.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1. — Méta-sulfamido-benzamidine.

Chlorure de m-carboxy benzène sulfonyle $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{SO}_2\text{Cl} \end{smallmatrix}$

Nous l'avons préparé selon Smiles et Stewart (7) en chauffant à reflux, une heure à 125°, un mélange de 122 g d'acide benzoïque et de 325 g de chlorhydrine sulfurique redistillée (Eb. 149°-151°). Après refroidissement, on verse sur un excès de glace pilée. On essore le précipité formé, le lave à l'eau et le sèche dans le vide sulfurique. Le produit brut est une poudre blanche, F. 125° (*). Rendement : 118,5 g, soit 98 0/0 de la théorie.

Par recristallisation dans le benzène, on a des aiguilles incolores, F. 137°. Rendement : 70,8 g, soit 60 0/0 de la théorie.

Acide m-carboxy benzène sulfonique $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{SO}_3\text{H} \end{smallmatrix}$

Durant une heure, on chauffe au bain-marie le chlorure d'acide précédent avec 10 parties d'eau. La dissolution est totale et le liquide prend une consistance sirupeuse. Sur le solide qui cristallise par refroidissement, on recommence cette opération jusqu'à disparition de l'acide chlorhydrique dans le filtrat. Il faut pour cela quatre traitements en général.

On transforme alors en sel acide de baryum, par addition de la quantité calculée de baryte. Par une triple recristallisation de ce sel dans 20 parties d'eau, on sépare l'isomère *para*, moins soluble, qui se dépose à froid et qu'on élimine par filtration avant de concentrer les eaux mères.

Après une dernière dissolution dans l'eau, on isole l'acide libre par addition calculée d'acide sulfurique, filtration du sulfate de baryum précipité et concentration du filtrat.

Agrégats mamelonnés de cristaux blancs, F. 133°. Rendement : 48 g, soit 72 0/0 de la théorie à partir du chlorure d'acide.

Dichlorure de l'acide m-carboxy benzène sulfonique $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{COCl} \\ \text{SO}_2\text{Cl} \end{smallmatrix}$

On broie au mortier l'acide *m*-carboxy benzène sulfonique avec 2 parties de pentachlorure de phosphore et introduit le mélange dans un ballon parfaitement desséché, muni d'un réfrigérant ascendant terminé par un absorbeur à eau. On chauffe au bain d'huile. La réaction débute vers 50°-60° et on élève progressivement la température jusqu'à 100°, qu'on maintient une demi-heure. On distille alors (170°)

(*) Comme dans nos précédents Mémoires, tous les points de fusion ont été déterminés au bloc.

l'oxychlorure formé. Il reste une huile brune, visqueuse, plus dense que l'eau, qu'on lave rapidement plusieurs fois avec de l'eau pour achever l'élimination de l'oxychlorure de phosphore. Cette huile doit être employée immédiatement, car elle se décompose au cours de sa dessiccation en ClH et chlorure de *m*-carboxy benzène sulfonyle. On ne peut donc indiquer de rendement pour sa préparation.



Par petites portions, on ajoute de l'ammoniaque concentrée au dichlorure précédent fraîchement préparé, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus d'échauffement. Après refroidissement, on élimine le chlorure d'ammonium par lavage à l'eau froide. On dessèche et fait recristalliser dans l'alcool absolu : petites aiguilles F. 176°. (La recristallisation dans l'eau ou l'alcool dilué fournit un mélange de diamide anhydre et dihydraté.) Rendement : 40 0/0 de la théorie à partir de l'acide méta-carboxy benzène sulfonique.

Dosage d'azote (Kjeldahl). Trouvé : N 14,09 et 13,88. Calculé pour $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$: N 13,5.



On chauffe à reflux (bain d'huile) un mélange à parties égales de pentachlorure de phosphore et du diamide précédent, dans un ballon soigneusement deséché et muni d'un absorbeur à eau. La réaction débute à 50°. On maintient à 100° jusqu'à cessation du dégagement de gaz chlorhydrique.

Après refroidissement, on verse sur un excès de glace et ajoute de l'ammoniaque jusqu'à odeur persistante. Essorer et recristalliser trois fois dans l'eau bouillante. Petites aiguilles, F. 151°, rendement : 65 0/0.

Analyse. — Trouvé : C 45,96 et 46,14; H 3,28 et 3,25; N 15,40 et 15,35 (Kjeldahl). Calculé pour $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$: C 46,13; H 3,32; N 15,37.

Compté à partir de l'acide benzoïque, le rendement s'élève à 21 0/0 de la théorie.

Chlorhydrate de m-sulfamido iminobenzoate d'éthyle



On dissout le nitrile précédent dans l'alcool absolu (50 cm³ par g) et sature de gaz chlorhydrique la solution refroidie à 0°. La précipitation commence après 24 heures de repos à la glacière. Essorer après 4 à 5 jours. Par repos ultérieur à 6°, l'eau mère alcoolique fournit encore une petite quantité de produit.

Desséché en présence de potasse caustique le produit se conserve plusieurs mois en flacons bien bouchés.

Petits cristaux de saveur piquante et amère, très solubles dans l'eau, peu dans le benzène, très peu dans l'éthanol absolu, insolubles dans l'éther anhydre. F. (dès l'isolement) : 102°, s'élevant vers 113°-114° par perte de ClH .

Chlorhydrate de m-sulfamido-benzamidine



Chlorhydrate d'imino ester précédent.....	1 g
Alcool absolu saturé d'ammoniac.....	10 cm ³
Alcool absolu.....	20 cm ³

On dilue 5 cm³ d'alcool absolu saturé d'ammoniac avec 20 cm³ d'alcool absolu.

A une petite quantité de cette solution, on ajoute un peu de chlorhydrate d'imino-ester finement pulvérisé. On agite, et lorsque l'odeur d'ammoniac a disparu on ajoute un peu d'alcool ammoniacal dilué, puis une nouvelle portion d'imino-ester. Agiter de nouveau et recommencer les additions successives jusqu'à épuisement de l'iminoester. Terminer par l'addition des 5 cm³ d'alcool ammoniacal restant. On abandonne alors trois à quatre jours à l'étuve à 35°.

On observe un dépôt de cristaux allongés mêlés à une poudre fine de chlorure d'ammonium. On filtre et redissout la partie solide dans le minimum d'alcool absolu. L'addition ménagée d'éther anhydre fait apparaître un faible louche qui se résout au bout de 24 heures en cristaux pulvérulents de chlorure d'ammonium.

qu'on élimine. Une nouvelle addition d'éther anhydre provoque, au bout de plusieurs jours de repos à 35°, l'apparition de très beaux cristaux losangiques, à saveur très amère. C'est le chlorhydrate d'amidine, F. 237°. Rendement : 83 0/0.

Analyse (Kjeldahl). Trouvé : N 17,73 et 17,77. Calculé pour $C_7H_{10}O_2N_2SCl$: N 17,83.

II. — Métsulfamido-benzamidines substituées dans le groupement amidine.

Chlorhydrate de m-sulfamido N-méthyl benzamidine.



On ajoute environ 2 cm³ d'une solution à 33 0/0 de méthylamine dans l'alcool absolu à 1 g de chlorhydrate de m-sulfamido iminobenzoate d'éthyle finement pulvérisé, l'une et l'autre substance étant refroidie à 0°. Par agitation, on observe d'abord une dissolution, puis une prise en masse. Après 24 heures de repos à la glacière, on essore sur plaque poreuse pour éliminer l'excès de méthylamine, et redissout le solide dans 10 cm³ d'alcool absolu. On ajoute quelques gouttes de solution alcoolique de ClH (pour salifier l'amidine base éventuellement formée), puis de l'éther anhydre jusqu'à début de trouble.

Après 48 heures de repos à la glacière, on essore une poudre cristalline qu'on purifie par un traitement semblable. On obtient finalement des aiguilles soyeuses, incolores, très solubles dans l'eau, peu dans l'alcool, et très peu dans l'éther, F. 248°-249°.

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Trouvé : N 16,85 et 16,95. Calculé pour $C_8H_{10}O_2N_2SCl$: N 16,82.

Chlorhydrate de m-sulfamido N-éthyl benzamidine



Même mode opératoire, à partir de l'éthylamine.

Le chlorhydrate d'amidine, peu soluble dans l'alcool absolu relativement à ses homologues, est purifié par dissolution à chaud dans ce solvant, puis précipité par addition d'éther.

Aiguilles incolores, F. 258°.

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Trouvé : N 15,75 et 15,79. Calculé pour $C_9H_{12}O_2N_2SCl$: N 16,01.

Chlorhydrate de m-sulfamido N-propyl benzamidine



Même préparation à partir d'une solution à 25 0/0 de n-propylaniline dans l'alcool absolu.

Poudre cristalline, F. 197°.

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Trouvé : N 14,94 et 14,84. Calculé pour $C_{10}H_{14}O_2N_2SCl$: N 15,18.

Chlorhydrate de m-sulfamido N-allyl benzamidine



Même préparation. Poudre blanche. F. 227°-228°, soluble dans l'alcool chaud.

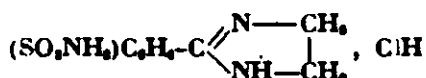
Dosage d'azote (Kjeldahl). — Trouvé : N 14,92 et 14,90. Calculé pour $C_{10}H_{12}O_2N_2SCl$: N 15,21.

Chlorhydrate de m-sulfamido N-diméthyl benzamidine.



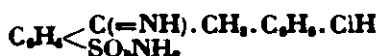
Même mode opératoire à partir d'une solution de diméthylamine à 33 0/0 dans l'alcool absolu. Fines aiguilles blanches, F. 278° (corr.), solubles dans l'eau froide et l'alcool chaud, très peu solubles dans l'éther anhydre.

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Trouvé : N 16,70 et 15,86. Calculé pour $C_8H_{12}O_2N_2SCl$: N 16,01.

Chlorhydrate de m-sulfamido-phényl glyozalidine

A 1 g de chlorhydrate de *m*-sulfamido iminobenzoate d'éthyle refroidi à 0°, on ajoute 2 cm³ d'une solution d'éthylène-diamine, à 33 0/0 dans l'alcool absolu, également refroidie à 0°. Le mélange se prend en masse en quelques minutes, mais après 48 heures de séjour à la glacière, il se résout en cristaux disposés en oursins. On les essore et on les abandonne 24 heures sur une plaque poreuse. La purification consiste à les redissoudre dans l'alcool absolu (10 cm³) et à les reprecipiter par repos après addition d'éther jusqu'à début de louche, traitement exécuté deux fois. Aiguilles très solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther, F. 215°.

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Trouvé : N 15,72 et 16,09. Calculé pour C₁₁H₁₁O₂N₂SCl : N 16,14.

Chlorhydrate de m-sulfamido N-benzyl benzamidine

Même mode opératoire à partir de la benzamidine. Poudre cristalline, soluble dans l'eau, F. 198°.

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Trouvé : N 12,95 et 12,91. Calculé pour C₁₄H₁₄O₂N₂SCl : N 12,96.

III. — *Métasulfamido-benzamidines substituées dans le groupement sulfonamiae.*

On broie au mortier le chlorure de *m*-carboxy benzène sulfonyle (cf. p. 000) avec 4 parties d'eau refroidie par un peu de glace pilée. Par addition de 2 parties d'ammoniaque à 20 0/0, le solide se dissout (sel d'ammonium du sulfonamide). Par addition d'acide chlorhydrique, on libère alors l'acide sulfamido benzolique, en flocons blancs.

Rendement : 85,5 0/0 de la théorie. Par recristallisation dans un mélange d'acétone (2 parties) et d'eau (5 parties) on obtient une poudre cristalline blanche, F. 228°.

Analyse. — Trouvé : C 42,18 et 42,31; H 3,68 et 3,28; N 6,69 et 6,91 (Kjeldahl). Calculé pour C₇H₅O₂NS : C 41,78; H 3,507; N 6,95.



On chauffe au bain-marie l'acide précédent avec 2 parties de pentachlorure de phosphore. Un thermomètre plonge dans le mélange et un absorbeur à eau termine le réfrigérant à reflux. La réaction débute vers 40° (ramollissement de la masse). A 80°, tout est liquéfié et le gaz chlorhydrique se dégage abondamment. On porte progressivement la température à 120° jusqu'à cessation de dégagement de ClH, puis on distille à 160° l'oxychlorure de phosphore. Finalement, on pousse jusqu'à 190° sans dépasser cette température afin d'éviter la formation de *m*-chloro benzonitrile par départ de SO₂.

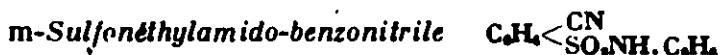
Après refroidissement, on lave à l'eau et essore la masse solide, qui constitue alors une poudre grisâtre à odeur de benzonitrile. On la dessèche en 24 heures dans le vide sulfurique et la dissout dans la ligroïne bouillante. (Ce solvant Eb. 90-110°, s'est révélé meilleur agent de purification que le benzène, le toluène, l'alcool absolu et le chloroforme.) Par refroidissement on obtient de longues aiguilles incolores, F. 46-47°. Rendement : 26,8 0/0 de la théorie.

Analyse. — Trouvé : H 2,24 et 2,38; C 41,50 et 41,43; N 7,15 et 7,20 (Kjeldahl). Calculé pour C₇H₄O₂NSCl : H 2,00; C 41,68; N 7,08.

A titre de vérification, nous avons transformé ce corps en *m*-sulfamido benzonitrile par ébullition avec l'ammoniaque diluée. Les aiguilles obtenues par refroidissement fondent à 153° seules ou mélangées au produit obtenu par l'action du pentachlorure de phosphore sur le *m*-sulfamido benzamide (cf. p. 000).



On dissout 1 g de chlorure de *m*-cyano benzène sulfonyle dans 10 cm³ d'alcool à 95° et on ajoute 0,50 g de solution aqueuse de méthylamine à 27,8 0/0. Le mélange s'échauffe et on achève la réaction en portant à l'ébullition pendant un quart d'heure. Après dilution par 100 cm³ d'eau distillée, il se sépare au bout de 2 heures des cristaux arborescents, incolores. F. 109°. Rendement : 0,60 g, soit 61 0/0 de la théorie.



Même préparation avec 2 cm³ de solution aqueuse d'éthylamine à 33 0/0. On le purifie par dissolution dans 5 cm³ d'alcool à 95° et reprécipitation par quelques cm³ d'eau distillée. F. 84°.



Même préparation que pour le dérivé méthylé à partir de 10 cm³ d'une solution de propylamine à 33 0/0 dans l'alcool à 95°. Après 48 heures de repos, on obtient de fines aiguilles, F. 75°. Rendement : 80 0/0 de la théorie.



A 1 g du chlorure d'acide dilué dans 10 cm³ d'alcool à 95°, on ajoute 7 cm³ d'allylamine. Par addition de 50 cm³ d'eau distillée, il se sépare une huile rosée qui se prend en masse au bout d'une heure. Le solide essoré est purifié par dissolution dans le minimum d'alcool et reprécipitation par 50 cm³ d'eau. Après 2 heures de repos à 0°, on obtient des aiguilles incolores, F. 64°. Rendement : 53 0/0 de la théorie.



A 1 g de chlorure d'acide dissous dans 6 cm³ d'alcool, on ajoute 6 cm³ de solution aqueuse de diméthylamine à 33 0/0. Le mélange se trouble bientôt. On ajoute encore 8 cm³ d'alcool et on chauffe pour achever la réaction. Par refroidissement apparaissent des cristaux qu'on purifie par dissolution dans le minimum d'alcool et reprécipitation par 8 cm³ d'eau. Après 24 heures de repos à la température ordinaire on sépare des cristaux en forme de losange, F. 123°.



A 1 g de chlorure d'acide dissous dans 10 cm³ d'alcool, on ajoute 1 g de diéthylaminé. Chauffer légèrement pour achever la réaction. Au bout de 20 minutes, l'addition de 20 cm³ d'eau précipite des paillettes blanches, brillantes qu'on purifie par dissolution dans 15 cm³ d'alcool chaud. Par refroidissement : paillettes micacées, F. 65°.



En présence de 20 cm³ de benzène on fait réagir 1,50 g de chlorure d'acide sur 2 g d'aniline redistillée. Le mélange s'échauffe et on achève la réaction par un chauffage modéré. Au bout de 3 jours, on sépare des prismes jaunâtres qu'on lave à l'acide chlorhydrique dilué pour éliminer l'excès d'aniline. F. 117°. Rendement : 75 0/0 de la théorie.



Même préparation à partir de quantités égales de chlorure d'acide et de β-naphtylamine dissoutes respectivement dans 10 et dans 30 parties d'alcool à 95°. F. 164°. Rendement : 46 0/0 de la théorie.

m-Sulfo-o-tolylamido-benzonitrile

On chauffe modérément 1 g de chlorure d'acide avec 2 g d'o-toluidine au sein de 10 cm³ de benzène. Par concentration on obtient des cristaux qu'on purifie par dissolution dans l'alcool et reprécipitation par l'eau, puis lavé avec l'acide chlorhydrique dilué. Plaques en forme de losange. P. 122°.

m-Sulfo-benzylamido-benzonitrile $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CN} \\ \text{SO}_2\text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$

Le mélange de 2 g de chlorure d'acide avec 3 g de benzylamido réagit avec dégagement de chaleur. On ajoute 10 cm³ d'alcool à 95° et chauffe légèrement pour achever la réaction. L'addition de 20 cm³ d'eau provoque un précipité huileux qui se solidifie bientôt. On le purifie par dissolution dans l'alcool et reprécipitation par l'eau. Fines aiguilles, F. 83°/5. Rendement : 74 0/0 de la théorie.

m-Sulfocyclohexylamido-benzonitrile $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CN} \\ \text{SO}_2\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_{11} \end{array}$

On chauffe légèrement un mélange de 2 parties de cyclohexylamine avec 1 partie de chlorure d'acide dissous dans 10 parties d'alcool à 95°. Après 48 heures de repos, on concentre au bain-marie, et ajoute de l'eau distillée à début de louche. Par repos de 48 heures à la glacière on obtient des aiguilles soyeuses, feutrées, incolores. F. 83°.

m-Sulfo-α-pyridylamido-benzonitrile

On chauffe 20 minutes au bain-marie, puis 2 minutes à l'ébullition, un mélange à parties égales du chlorure d'acide et d'α-amino pyridine dissous dans 10 parties de toluène. Par refroidissement, la solution toluénique abandonne des aiguilles jaunes qu'on décolore totalement par deux recristallisations dans l'alcool dilué. F. 209°. Rendement : 79 0/0 de la théorie.

Chlorhydrate de m-sulfométhylamido-iminobenzoate d'éthyle

On dissout 1 g du nitrile correspondant dans 15 cm³ d'alcool absolu saturé de gaz chlorhydrique et refroidi à 0°. Par addition de 18 cm³ d'éther anhydre, et repos à la glacière, on obtient des cristaux incolores. Rendement : 90 0/0 de la théorie.

Chlorhydrate de m-sulfonéthylamido-iminobenzoate d'éthyle

Préparation analogue (10 cm³ d'alcool et 3 jours de repos à 0°). Poudre blanche

Chlorhydrate de m-sulfopropylamido-iminobenzoate d'éthyle

Préparation analogue. Poudre cristalline, rendement : 55 0/0 de la théorie.

Chlorhydrate de m-sulfonallylamido-iminobenzoate d'éthyle

Préparation analogue. Aiguilles incolores. Rendement : 89 0/0 de la théorie.

Chlorhydrate de m-sulfodiméthylamido-iminobenzoate d'éthyle

Préparation analogue (3,5 cm³ d'alcool).

Chlorhydrate de m-sulfodiéthylamido-iminobenzoate d'éthyle

Préparation analogue (16,5 cm³ d'alcool).

Chlorhydrate de m-sulfanilido-iminobenzoate d'éthyle

Préparation analogue (15 cm³ d'alcool). Rendement : 87 0/0 de la théorie.

Chlorhydrate de m-sulfo-β-naphtylamido-iminobenzoate d'éthyle

1 g du nitrile correspondant ne se dissout à 0°, dans 26 cm³ d'alcool absolu saturé de gaz chlorhydrique, qu'après 48 heures de contact et agitations répétées. Par précipitation à l'éther anhydre, on obtient l'imino-ester avec un rendement de 77,5 0/0.

Chlorhydrate de m-sulfo-o-tolylamido-iminobenzoate d'éthyle

Méthode générale de préparation (14 cm³ d'alcool).

Chlorhydrate de m-sulfobenzylamido-iminobenzoate d'éthyle

Préparation analogue (10 cm³ d'alcool). Rendement : 80 0/0 de la théorie.

Chlorhydrate de m-sulfocyclohexylamido-iminobenzoate d'éthyle

Préparation analogue (17 cm³ d'alcool et reprécipitation par 200 cm³ d'éther anhydre). Aiguilles groupées en oûsins.

Chlorhydrate de m-sulfo-α-pyridylamido-iminobenzoate d'éthyle

Préparation analogue requérant 50 cm³ d'alcool absolu saturé, et par suite une grande quantité d'éther anhydre pour la précipitation. Aiguilles feutrées.

. . .

Chlorhydrate de m-sulfométhylamido-benzamidine

Préparation analogue, à partir de l'imino-ester correspondant, à celle du chlorhydrate de m-sulfamido-benzamidine (cf. p. 958). Aiguilles incolores, P. 169°. Rendement : 52 0/0 de la théorie.

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Trouvé : N 16,80 et 16,46. Calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\cdot\text{SCl}$: N 16,82.

Chlorhydrate de m-sulfonéthylamido-benzamidine

Préparation analogue. Oursins incolores. F. 162°.

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Trouvé : N 16,05 et 16,22. Calculé pour $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{SCl}$: N 16,01.

Chlorhydrate de m-sulfopropylamido-benzamidine

Préparation analogue. Cristaux incolores (alcool). F. 190°.

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Trouvé : N 14,95. Calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{SCl}$: N 15,13.

Chlorhydrate de m-sulfonallylamido-benzamidine

Préparation analogue. Écailles incolores (alcool). F. 171°.

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Trouvé : N 15,50 et 15,18. Calculé pour $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{SCl}$: N 15,21.

Chlorhydrate de m-sulfodiméthylamido-benzamidine

Préparation analogue. Cristaux incolores, F. 179°.

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Trouvé : N 15,87 et 15,95. Calculé pour $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{SCl}$: N 16,01.

Chlorhydrate de m-sulfodiéthylamido-benzamidine

Préparation analogue. Le produit obtenu directement est déliquescent. Par dissolution dans l'alcool absolu et reprecipitation par l'éther anhydre on obtient de longues aiguilles groupées en branches de genêt. F. 168°.

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Trouvé : N 14,32 et 14,41. Calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{SCl}$: N 14,47.

Chlorhydrate de m-sulfanilido-benzamidine

Préparation analogue. Poudre blanche, F. 251°.

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Trouvé : N 15,01 et 15,01. Calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{SCl}$: N 14,97.

Chlorhydrate de m-sulfo-β-naphtylamido-benzamidine

Préparation analogue, conduisant à des aiguilles, F. 251°, constituées par un mélange du chlorhydrate et de la base libre, comme l'indiquent les dosages de C, H et N ainsi que le faible louche donné par la solution avec le nitrate d'argent. On obtient le chlorhydrate pur par redissolution du produit brut, dans l'alcool absolu, addition de quelques gouttes d'une solution alcoolique d'acide chlorhydrique et reprecipitation par l'éther anhydre. Cristaux, F. 229°. Rendement 62 0/0 de la théorie.

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Trouvé : N 11,27 et 11,64. Calculé pour $C_{11}H_{11}O_2N_2SCl$: N 11,64.

Chlorhydrate de m-sulfo-o-tolylamido-benzamidine



Préparation analogue. Cristallisation difficile semblant gênée par la présence du chlorure d'ammonium. On élimine ce sel par précipitation ménagée au moyen d'éther anhydre, avant d'obtenir des agrégats hémisphériques, F. 198°.

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Trouvé : N 13,1. Calculé pour $C_{14}H_{11}O_2N_2SCl$: N 13,02.

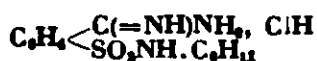
Chlorhydrate de m-sulfobenzylamido-benzamidine



Préparation analogue. Petits cristaux incolores, F. 204°.

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Trouvé : N 12,73 et 12,78. Calculé pour $C_{14}H_{11}O_2N_2SCl$: N 12,96.

Chlorhydrate de m-sulfocycloheptylamido-benzamidine



Préparation analogue. Cristaux arborescents, F. 185°.

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Trouvé : N 13,34 et 13,25. Calculé pour $C_{14}H_{13}O_2N_2SCl$: N 13,29.

Chlorhydrate de m-sulfo- α -pyridylamido-benzamidine



Petits cristaux incolores, F. 268°.

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Trouvé : N 17,41 et 17,45. Calculé pour $C_{11}H_{11}O_2N_2SCl$: N 17,52.

IV. — *Mélasulfamido-benzamidines substituées dans l'un et l'autre groupement.*

Chlorhydrate de m-sulfométhylamido N-méthyl benzamidine



A 1 g de chlorhydrate de m-sulfométhylamido iminobenzoate d'éthyle (cf. p. 962) finement pulvérisé, on ajoute 2 cm³ d'une solution de méthylamine à 33 0/0 dans l'alcool absolu, refroidie à 0°. La dissolution est totale par agitation. Après 24 heures de repos à la glacière, on ajoute de l'éther anhydre jusqu'à début de trouble, et on reporte à la glacière pour 48 heures. On obtient ainsi de fines aiguilles blanches qu'on purifie à deux reprises par dissolution dans l'alcool absolu et reprécipitation par l'éther anhydre, F. 218°.

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Trouvé : N 15,87 et 15,93. Calculé pour $C_{11}H_{11}O_2N_2SCl$: N 16,01.

Chlorhydrate de m-sulfométhylamido N-éthyl benzamidine



Préparation analogue à partir de l'éthylamine. Fines aiguilles blanches, en houppe. F. 205°.

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Trouvé : N 15,07 et 15,11. Calculé pour $C_{12}H_{11}O_2N_2SCl$: N 15,20.

Chlorhydrate de m-sulfonéthylamido N-éthyl benzamidine

Préparation analogue. Aiguilles soyeuses, F. 198°.

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Trouvé : N 14,46 et 14,41. Calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}\cdot\text{Cl}$: N 14,47.

Chlorhydrate de m-sulfonéthylamido N-allyl benzamidine

Préparation analogue. Poudre blanche, P. 192°.

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Trouvé : N 14,12 et 14,00. Calculé pour $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}\cdot\text{Cl}$: N 13,91.

Chlorhydrate de m-sulfopropylamido N-propyl benzamidine

Préparation analogue. Poudre blanche à reflets nacrés. F. 221°.

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Trouvé : N 13,36 et 13,20. Calculé pour $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}\cdot\text{Cl}$: N 13,21.

Chlorhydrate de m-sulfopropylamido N-méthyl benzamidine

Préparation analogue. Aiguilles incolores, P. 212°.

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Trouvé : N 14,45 et 14,43. Calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}\cdot\text{Cl}$: N 14,47.

Chlorhydrate de m-sulfonallylamido N-éthyl benzamidine

Préparation analogue. Prismes, F. 175°.

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Trouvé : N 14,48 et 14,07. Calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}\cdot\text{Cl}$: N 13,91.

Chlorhydrate de m-sulfodiméthylamido N-diméthyl benzamidine

Préparation analogue. Aiguilles incolores, F. 210° environ.

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Trouvé : N 14,40 et 14,22. Calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}\cdot\text{Cl}$: N 14,47.

Chlorhydrate de m-sulfobenzylamido N-benzyl benzamidine

Préparation analogue. Cristaux en oursins, F. 209°.

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Trouvé : N 10,10 et 10,20. Calculé pour $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}\cdot\text{Cl}$: N 10,01.

Le dosage volumétrique des cétones par cette réaction se ramène donc à un simple titrage alcalimétrique.

Le camphre et ses isomères font exception à la règle et nécessitent une ébullition à reflux prolongée. Dans ce cas, les ions H formés catalysant l'hydrolyse des oximes, la réaction est limitée par un équilibre. Il est donc nécessaire d'effectuer la réaction en milieu alcalin, les ions OH étant inactifs.

Stillmann et Reed (1) utilisent, pour le dosage des cétones, une solution équimoléculaire N/5 de chlorhydrate d'hydroxylamine et d'hydroxylamine libre obtenue par addition de HOK alcoolique N/2 à une solution environ 0,7 N de NH_4OH , ClH, et filtration du ClNa précipité. Le dosage du camphre exige ainsi 8 heures de chauffage à l'ébullition. Cette méthode est critiquable, *à priori*, car l'hydroxylamine libre s'oxyde rapidement.

Dans une note antérieure (2) nous avons étudié le dosage du camphre par le chlorhydrate d'hydroxylamine en présence de divers agents alcalins : CO_2Na , CO_2Ca , soude alcoolique. Nous avons démontré que l'hydroxylamine réagit à peu près uniquement sous forme de chlorhydrate $(\text{NH}_4\text{OH})^+\text{Cl}^-$.

L'hydroxylamine se comportant comme une base faible (pH en sol. N = 9), l'addition de soude à la solution alcoolique de NH_4OH , ClH provoque la précipitation immédiate de ClNa et la mise en liberté d'une quantité sensiblement équimoléculaire d'hydroxylamine. Cette base à l'état libre n'intervient plus alors comme agent d'oximation et ne sert, en définitive, qu'à neutraliser le ClH formé.

La soude ou la potasse alcoolique peuvent donc être employées à la condition que la quantité de chlorhydrate d'hydroxylamine restant après addition d'alcali soit suffisante pour assurer une réaction complète en un laps de temps raisonnable. D'après nos essais cette quantité doit être au moins égale à 2 fois la théorie pour une durée de chauffage de 2 heures à reflux, en solution N. Ces conditions limitatives nous avaient amené à employer comme neutralisant le carbonate de sodium ou de calcium qui, en milieu alcoolique, ne déplacent pas l'hydroxylamine. Nous avons adopté finalement le carbonate de calcium précipité car le chlorure de calcium formé par la réaction est soluble dans l'alcool, alors que ClNa (ou ClK) insoluble, gêne l'observation du virage et risque d'enrober du CO_2Na .

La nécessité de faire la pesée du CO_2Ca complique toutefois le dosage. C'est pourquoi nous avons étudié, comme agent de neutralisation, l'emploi d'une base aliphatique tertiaire hydroxylée, telle que la triéthanolamine ou le N-diéthylamino-éthanol. Ces bases organiques ont l'avantage, contrairement à HONa ou HOK, de donner des chlorhydrates solubles dans l'alcool.

Certains auteurs (3) ont déjà proposé la pyridine; mais dans ce cas, le dosage du camphre exige 5 heures de chauffage en tube scellé à 100°. De plus le virage est particulièrement difficile à observer. Il en est de même avec la diméthylaniline.

Nous avons, dans cette note, précisé les conditions d'emploi du N-diéthylamino-éthanol, de façon à rendre la méthode de dosage rapide et facilement applicable industriellement.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Réactifs.

a) Camphre naturel, F. 177°, 4;

b) Solution environ N de NH_4OH , ClH préparée comme suit :

On dissout 70 g de chlorhydrate d'hydroxylamine R. P. pour analyses, dans 100 cm³ d'eau et on étend à 1 litre, dans une fiole jaugée, avec de l'alcool à 95° pur, distillé sur HONa;

c) Solutions alcooliques N ou N/10 de N-diéthylamino-éthanol pur Rhône-Poulenc (PM = 117, Eb₁₀ : 90°).

Exécution de l'analyse.

Dans un ballon de 150 cm³, de préférence à col rodé, fond plat, on introduit une quantité de substance contenant 0,2 à 1,5 g de camphre, 50 cm³ de solution N de NH_4OH , ClH, 20 cm³ de solution N de base tertiaire (ou 10 cm³ pour des quantités de camphre de 0,2 à 1 g).

On fait, dans les mêmes conditions, un essai témoin et porte simultanément à douce ébullition à reflux dans une capsule d'eau bouillante, pendant 2 heures, puis on laisse refroidir à température ordinaire.

On ajoute 0,6 cm³ de bleu de bromophénol à 0,02 0/0 et on revient à neutralité (teinte verte) avec ClH ou $\text{SO}_4\text{H}_2\text{N}$, en commençant par l'essai témoin qui servira de teinte de référence. L'égalité de teintes s'apprécie sans difficulté à 1 goutte près à la condition d'opérer à la lumière du jour diffuse, avec des ballons identiques.

(1) STILLMANN ET REED, *Perfumery and Essential oil Record*, 1932, 23, 285.

(2) VAUDONI ET DESSEIONS, *Bull. Soc. Chim.*, 1935 (5), 2, 1685.

(3) BRYANT ET SMITH, *J. of Am. Chem. Soc.*, 1935, 57, 57.

L'éclairage électrique, même avec lampes à écran bleu, ne donne pas de bons résultats.

Pour des quantités de camphre de 0,01 à 0,10 g on utilise 10 cm³ de solution N de NH₄OH, ClH et 10 cm³ de solution N/10 de base tertiaire. On titre en retour avec ClH ou SO₃H, N/10. L'emploi de solutions de chlorhydrate d'hydroxylamine N/10 augmente considérablement la durée du titrage et doit être évité.

Les tableaux I et II montrent les résultats obtenus. On y a fait figurer la différence Δ , en molécules, entre le chlorhydrate d'hydroxylamine introduit et la base tertiaire (diéthylaminoéthanol).

TABLEAU I.

N°	NH ₄ OH, ClH N, cm ³	Base tertiaire N, cm ³	Δ mol.	Camphre		ClH N		Différence cm ³	Camphre trouvé g	Titre 0/0
				mol.	poids g	en retour cm ³	témoin cm ³			
1	50	50	0	0,00983	1,495	44,3	47,8	3,5	0,532	85,6
2	50	40	0,01	0,00983	1,494	29,6	87,05	7,45	1,133	75,8
3	50	25	0,025	0,00982	1,492	11,88	21,30	9,42	1,433	96,0
4	50	20	0,03	0,00983	1,496	8,83	18,32	9,49	1,443	96,4
5	50	10	0,04	0,00987	1,502	0,35	8,86	9,21	1,401	93,2
6	50	10	0,04	0,00201	0,8048	7,02	8,98	1,96	0,298	97,5
7	50	10	0,04	0,00416	0,6321	4,94	8,98	4,04	0,614	97,3
8	50	10	0,04	0,00652	0,990	2,62	8,98	6,36	0,965	97,5
9	50	20	0,03	0,00657	0,9980	11,74	18,17	6,43	0,976	97,8
4 bis	50	20	0,03	0,00983	1,496	8,83	18,32	9,49	1,443	96,4
10	50	20	0,03	0,0148	2,250	4,34	18,32	13,98	2,121	94,3

TABLEAU II.

N°	NH ₄ OH, ClH N cm ³	Base tertiaire N/10 cm ³	Δ mol.	Camphre		ClH N N/10		Différence cm ³	Camphre trouvé g	Titre 0/0
				mol.	poids g	en retour cm ³	témoin cm ³			
11	10	10	0,009	0,000308	0,0467	5,87	8,88	8,01	0,0457	97,9
12	10	10	0,009	0,000398	0,0604	5,07	8,88	3,81	0,0679	96,8
13	10	10	0,009	0,000590	0,0895	3,10	8,84	5,74	0,0872	97,5
14	10	10	0,009	0,000687	0,1044	2,11	8,84	6,73	0,1025	98,0
15	10	10	0,009	0,000798	0,1213	1,25	8,84	7,59	0,1155	95,2
16	10	10	0,009	0,000901	0,1370	0,30	8,84	8,54	0,1300	94,7
17	10	20	0,009	0,000824	0,1252	9,68	17,70	8,02	0,1219	97,3

Les essais 1 à 3 montrent que le diéthylaminoéthanol se comporte sensiblement comme la soude alcoolique, malgré la différence d'ionisation. La quantité de chlorhydrate d'hydroxylamine restante après addition de base tertiaire (Δ) doit être au moins égale à 2,5 fois la théorie (essais 2-3-4). Un grand excès de chlorhydrate d'hydroxylamine (essais 6 à 9) ne gêne pas.

De plus la comparaison des essais 4-5 et 14-16 montre que la solution doit être encore franchement alcaline en fin de réaction (ClH en retour > 1 cm³). Dans le cas contraire il faudrait recommencer le dosage avec une quantité de substance moindre.

Précision du dosage. — On peut estimer à 0,01 cm³ la limite extrême de précision qu'on peut atteindre avec des pipettes à 1 trait de 10 ou 20 cm³. L'erreur étant la même sur la prise d'essai témoin, on obtient 0,02 cm³ comme limite supérieure de l'erreur absolue sur la différence. L'essai témoin doit d'ailleurs être répété à chaque mesure ou série de mesures afin d'éliminer les erreurs dues aux variations de température.

D'autre part l'erreur d'appréciation sur le virage, par comparaison avec la teinte de référence, est au plus de 0,05 cm³ avec une solution de ClH N, de 0,10 cm³ avec la solution de ClH N/10.

On arrive donc à une erreur totale de 0,07 cm³ (solution N) ou de 0,12 cm³ (solution N/10). Ceci correspond à une erreur absolue de 0,01 g de camphre dans le premier cas, de 0,0018 g dans le second, soit 1 0/0 et 1,8 0/0 pour des prises d'essai de 1 g et 0,1 g, respectivement.

Il ne paraît guère possible d'opérer sur des quantités de camphre inférieures à 0,01 g, l'erreur relative augmentant alors rapidement.

Le titre moyen de l'échantillon de camphre naturel utilisé est ainsi de 97,5 0/0 = 0,5 0/0. Le camphre naturel n'est donc pas rigoureusement pur mais doit contenir de petites quantités de bornéol.

Résumé. — Le dosage à l'hydroxylamine s'applique au titrage des cétones à faible vitesse de réaction, telles que le camphre et ses isomères. Il suffit d'effectuer la réaction en milieu alcalin, à l'ébullition à reflux, dans des conditions qui ont été précisées dans cette note.

On utilise comme neutralisant une base aliphatique tertiaire hydroxylée, telle que la triéthanolamine, l'éthyl-diéthanolamine ou la diéthyl-éthanolamine. Cette dernière, facile à obtenir très pure, est préférable à la triéthanolamine plus difficile à purifier.

La quantité moléculaire de base tertiaire doit être inférieure à la moitié de la quantité de chlorhydrate d'hydroxylamine introduite, celle-ci devant, en outre, être au moins égale à 4 à 5 fois la quantité théorique.

Il faut de plus que la solution reste franchement alcaline au bleu de bromophénol jusqu'à la fin de la réaction.

L'oximation est totale après 2 heures de chauffage à l'ébullition à reflux. Un essai témoin donne, par différence, la quantité de ClH libérée.

On peut utiliser la soude ou la potasse alcooliques, exactement dans les mêmes conditions que les bases aliphatiques tertiaires. Dans ce cas, toutefois, le chlorure de sodium (ou ClK) précipité gêne un peu l'observation du virage. Les bases organiques donnant des chlorhydrates solubles dans l'alcool, ne présentent pas cet inconvénient.

Cette méthode de dosage s'applique sans modification au dosage du camphre en présence de nitrocellulose, après saponification et entraînement à la vapeur d'eau.

Je remercie M. S. Sabetay qui a bien voulu relire ce travail et me faire bénéficier de son expérience.

(Travail effectué
au Laboratoire central des Poudres.)

N° 134. — Oxydo-réduction, transfert d'électrons et valence; par MM. R. DAUDEL et M. HAISSINSKY (3.5.45).

On montre que :

1° Au sens actuel qu'on donne au terme d'oxydation, il peut y avoir oxydation par fixation d'hydrogène et réduction par fixation d'oxygène;

2° Les phénomènes d'oxydo-réduction ne s'accompagnent pas nécessairement de changement de valence, mais seulement d'une modification dans la répartition du nuage électronique des molécules mises en jeu. Il en résulte qu'on doit utiliser avec discernement les variations de valence comme critère d'oxydo-réduction.

Oxydo-réduction et déplacement d'électrons. — Avant le développement de la chimie physique moderne, dire d'un corps qu'il s'oxydait signifiait exclusivement qu'il fixait de l'oxygène ou perdait de l'hydrogène. Les conceptions électroniques actuelles conduisent à penser que l'oxygène, étant un corps fortement électro-négatif, a tendance à attirer à lui les électrons qui l'environnent et que c'est cette *tendance qui caractérise le pouvoir oxydant*.

Si à une particule A (atome, ion, molécule, etc.) nous fixons un atome d'oxygène, le nuage électronique qui entourait A se déforme en sorte que sa densité devienne grande au voisinage de l'atome d'oxygène.

Quelquefois la particule A est assez électropositive pour que l'oxygène réussisse à s'emparer complètement d'un ou de plusieurs électrons de A. Dans ce cas A s'ionise et la liaison AO produite est électrovalente. On a ainsi :



Mais souvent l'oxygène ne s'empare pas complètement des électrons de A. La liaison AO n'est pas alors électrovalente; elle n'est pas non plus purement covalente. Elle se trouve dans un état intermédiaire entre les deux cas extrêmes et on dit qu'elle est en *résonance de mésomérie* (*).

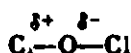
Il existe trois notations pour signaler ce fait :

1° On peut écrire une flèche à double pointe entre les symboles de deux types extrêmes de liaison. Exemple :



(*) Pour un développement plus complet, voir R. DAUDEL T. et P. SALERNO, *Ann. scient.* 1944, 35.

2° On peut aussi indiquer le symbole de covalence avec la notation δ^+ du côté où le cortège s'est appauvri en électrons et δ^- de l'autre côté :

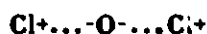


3° On peut encore noter :



représentant ainsi la liaison par un triangle dont la base est dirigée du côté où le nuage électronique s'est enrichi. Nous adopterons dans la suite surtout ce dernier symbole et ferons correspondre un triangle à chaque liaison simple.

Quelle que soit la symbolique utilisée, il reste inexact d'écrire :



comme le font certains auteurs, car dans Cl_2O le chlore n'est pas à l'état d'ion Cl^+ , pas plus que dans MnO_4^- le manganèse n'est à l'état d'ion Mn^{++} , pas plus que dans les chromates le chrome n'est à l'état d'ion Cr^{++} .

Oxydation et fixation d'oxygène.

Nous avons vu qu'en général quand une particule A fixe de l'oxygène elle s'appauvrit en électrons; on a généralisé le terme d'oxydation en l'appliquant à toutes les réactions où il y a perte d'électrons. C'est ainsi que dans la réaction :

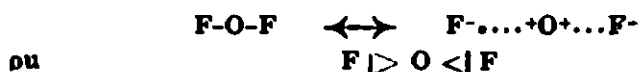


on dit qu'il y a oxydation du cuivre par l'argent bien qu'aucun atome d'oxygène n'intervienne dans la réaction.

Réciproquement on a étendu le terme de réduction, initialement réservé aux pertes d'oxygène ou aux fixations d'hydrogène, à tous les gains d'électrons (1).

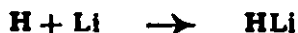
Nous tenons à faire remarquer que ce langage conduit parfois à des conséquences assez curieuses :

1° Une particule peut fixer de l'oxygène et s'enrichir en électrons. Il suffit, en effet, que la particule soit plus électronégative que l'oxygène. C'est un cas rare, probablement unique, qui se présente dans la molécule F_2O . Le fluor étant plus électro-négatif que l'oxygène, on doit écrire :



En fixant de l'oxygène le fluor s'est enrichi en électrons en se rapprochant de la configuration de l'ion F^- , si bien que selon la définition actuelle, il y a eu réduction par fixation de l'oxygène;

2° Une particule peut fixer de l'hydrogène et s'appauvrir en électrons. Il suffit, en effet, que la particule soit plus électropositive que l'hydrogène; ainsi dans la réaction :



il se forme l'hydruure HLi , où le lithium se trouve à l'état d'ion positif et appauvri en électrons. C'est encore le cas des autres hydruures alcalins et alcalino-terreux. Si bien que selon la définition actuelle, il y a eu oxydation par fixation d'hydrogène. Par voie de réciprocité on montrerait qu'il peut y avoir réduction par perte d'hydrogène.

Oxydo-réduction et variation de valence.

On admet généralement que lorsqu'une particule s'oxyde la valence d'un de ses atomes augmente et vice-versa. Cette variation de valence résulte de la perte d'électrons éprouvée par la particule qui s'oxyde. Ainsi dans l'oxydation du chlorure ferreux le fer passe de la valence 2 à la valence 3.

On a donc été conduit à formuler les identités :

Oxydation = augmentation de valence;

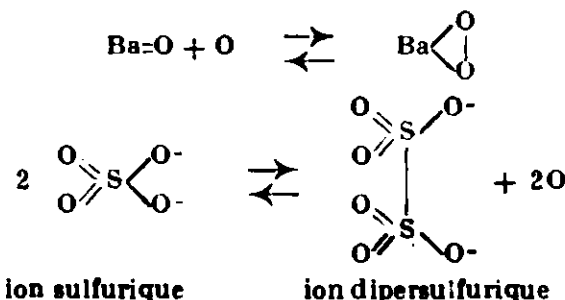
Réduction = diminution de valence.

Ces deux règles se trouvent cependant en défaut et cela, comme nous l'avons fait ressortir, parce qu'une oxydation n'est qu'un déplacement d'électron (redistribution de densité électronique) et non pas nécessairement une perte; c'est un

réarrangement du cortège qui ne conduit pas obligatoirement à une variation de valence.

Voici quelques illustrations de ce que nous affirmons. On connaît en effet :

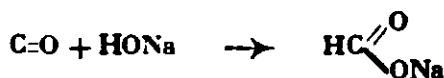
1° *Des oxydations sans changement de valence.* C'est notamment le cas chaque fois qu'il se forme des peroxydes, des peracides ou des persels dans lesquels les molécules possèdent un pont d'oxygène. Exemples :



Des auteurs désirant sauvegarder les règles précitées ont voulu donner au soufre dans $\text{S}_2\text{O}_8^{--}$, au chrome dans l'acide perchromique, etc., des valences plus ou moins fantaisistes. Nous ne pensons pas qu'on puisse faire avancer nos connaissances en voulant sauver des lois trop simples par des artifices de ce genre. Nous pensons qu'il est mieux de renoncer à donner un caractère général à ces lois et d'essayer de comprendre le mécanisme profond du phénomène.

On connaît :

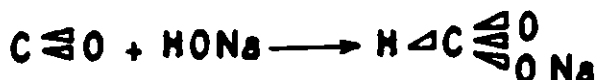
2° *Des changements de valence sans phénomènes d'oxydo-réduction*, notamment dans la réaction :



Dans les réactions de ce genre l'énergie libérée est généralement beaucoup plus faible que dans les réactions de vraie oxydation (*), car le cortège électronique des particules mises en jeu est ici peu altéré. C'est là un critère expérimental pour étudier les phénomènes d'oxydo-réduction, critère qui peut très bien compléter celui du changement de valence qu'on doit utiliser avec discernement.

Il est d'ailleurs possible de préciser davantage la différence qui existe entre la valence et l'oxydation et même de définir un peu grossièrement, peut-être, un « degré d'oxydation » pouvant différer du « degré de valence ».

En utilisant la notation par triangles des liaisons non purement covalentes, nous pourrions écrire dans l'exemple précédent :



tenant compte ainsi de la positivité de l'hydrogène et de la négativité de l'oxygène. On voit que le carbone dans la réaction s'enrichit en électrons du côté de la liaison H mais qu'il s'appauvrit en même temps du côté de la liaison ONa. On comprend alors qu'au total son caractère d'oxydo-réduction n'a pratiquement pas changé cependant que sa valence a augmenté.

On peut remarquer que dans CO le carbone reçoit deux sommets triangulaires, qu'on pourrait appeler *deux degrés d'oxydation*, puisqu'ils signifient chacun un certain appauvrissement en électrons. De la même façon nous pouvons dire qu'une base triangulaire autour d'un atome correspond pour celui-ci à un *degré de réduction* (**). Avec ces définitions, le carbone possède dans le formiate de soude :

3 degrés d'oxydation et 1 degré de réduction.

En admettant qu'un degré de réduction compense sensiblement un degré d'oxydation on voit qu'on retrouve pour le carbone dans HCOOH le même degré d'oxydation que dans CO.

Dans la note suivante (2) nous développerons ultérieurement ce dernier point en l'appliquant à un problème structural important de la chimie minérale.

(1) Voir par exemple, CHARLOT, *Nouvelle méthode d'analyse qualitative*, Paris, 1942, p. 56. CHOVIN, *Potentiel d'oxydo-réduction*, Paris, 1943, p. 1. — (2) M. HAISSINSKY et R. DAUDET, *Bull. Soc. Chim.*

(Paris, Institut du radium, avril 1945.)

(*) La chaleur de la réaction $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCOOH}$ est de 5 calories.

(**) Il reste bien entendu que cette définition n'a aucune prétention quantitative. La déformation du nuage électronique ne peut être rigoureusement évaluée que par un calcul quantique effectué dans chaque cas particulier. Elle reste cependant très commode.

N° 135. — Sur les formules de structure des acides phosphoreux et hypophosphoreux; par MM. M. HAISSINSKY et R. DAUDEL (3.5.45).

On montre que les données contradictoires qu'on connaît au sujet de la valence du phosphore dans les acides phosphoreux et hypophosphoreux s'expliquent aisément si l'on ne considère pas, comme en chimie classique, une oxydation comme équivalente à une perte d'un ou de plusieurs électrons, mais comme une redistribution du nuage électronique autour de l'atome intéressé sans que cela conduise nécessairement à un changement de valence.

La question de la structure de l'acide hypophosphoreux H_3PO_2 , et surtout de celle de l'acide phosphoreux H_3PO_3 , a été fréquemment discutée par divers auteurs (1) sans qu'on lui ait donné une solution satisfaisante.

Considérons d'abord l'acide phosphoreux. Celui-ci peut être préparé par hydratation de l'anhydride P_2O_3 (ou de son dimère P_4O_6) ou par hydrolyse du trichlorure: $\text{PCl}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{PO}_2\text{H}_2 + 3 \text{ClH}$. On devrait donc lui attribuer la formule

de constitution symétrique $\text{P} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{OH} \\ \diagdown \end{smallmatrix}$ avec P trivalent. La plupart des auteurs n'admettent cependant pas cette formule par le fait que l'acide est bibasique et

ils écrivent depuis Wurtz $\text{O}=\text{P} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ avec P pentavalent. Mais cette structure est contredite d'une part, par les modes de préparation du corps; d'autre part, par son pouvoir réducteur assez fort. L'acide peut, en effet, réduire non seulement les sels des métaux nobles et de cuivre mais aussi l'acide sulfurique, et cela jusqu'à

l'état de SH_2 . Sa transformation en acide phosphorique $\text{O}=\text{P} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ est

liée à une considérable variation énergétique (chaleur de formation de PO_2H_2 , 229 calories, de PO_3H_2 , 303 calories). L'acide phosphoreux forme, en outre, des éthers sels, dans lesquels les trois H sont remplacés par des radicaux organiques:



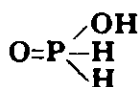
ce qui conduirait à admettre l'équivalence des trois H dans la molécule PO_2H_2 , et donc la symétrie de celle-ci. Enfin, l'étude récente de Wilson (2) sur l'hydrolyse et la formation de l'acide hypophosphorique $\text{P}_2\text{O}_5\text{H}_2$, à partir de PO_2H_2 et PO_3H_2 , effectuée à l'aide d'un indicateur radioactif, est également favorable à la formule symétrique de PO_2H_2 .

A vrai dire, du point de vue purement chimique on ne voit pas de difficultés sérieuses pour admettre la trivalence de P dans ce dernier acide, car le fait qu'il n'exerce pas sa troisième fonction acide peut s'expliquer en admettant que celle-ci est tellement faible à ne pas pouvoir lier une base (3). Personne ne songerait à attribuer par exemple à Al une valence autre que 3, dans son hydroxyde, lorsque celui-ci fonctionne comme un faible acide monobasique.

La question vient cependant d'être aggravée par les spectres Raman obtenus récemment par Simon et Feher (4) et par J. P. Mathieu (5) avec des solutions aqueuses de l'acide hypophosphoreux et de phosphites alcalins. Ces spectres contiennent une raie intense voisine de 2400 cm^{-1} qu'on rencontre également dans le spectre Raman de PH_3 , et qu'on doit donc attribuer à la liaison P-H. Si un tel groupement existe dans la molécule PO_2H_2 , elle ne pourrait avoir une structure

autre que $\text{O}=\text{P} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ Le nombre des raies trouvées est également en faveur de cette structure (*).

D'autre part, l'acide hypophosphoreux, qui est un réducteur encore plus fort que l'acide phosphoreux et qui est monobasique, correspond à l'anhydride P-O-P inconnu d'ailleurs, avec P monovalent. On ne voit pas comment on écrirait la formule de cet acide, PO_2H_2 , en sauvegardant la valence I. Les auteurs adoptent, par conséquent, la formule:



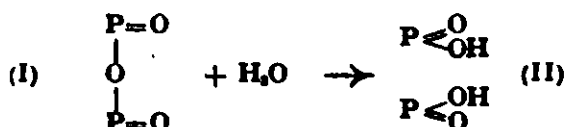
(*) STELLINGMA *loc. cit.*, a abouti à la même formule de structure par l'étude de l'absorption des rayons X, mais la méthode utilisée est moins directe que le spectre Raman.

où le phosphore est encore pentavalent, ce qui paraîtrait du point de vue énergétique encore plus difficile à admettre (chaleur de formation 138 calories).

Pour expliquer ces faits contradictoires et plusieurs autres sur lesquels nous n'insisterons pas, certains auteurs (6) admettent l'existence d'une tautométrie entre les 2 formes de chacun des 2 acides. Du point de vue des notions habituelles sur la valence, une tautométrie entre 2 états de valence différente d'un élément paraît cependant aussi invraisemblable que le passage $P^{II} \rightarrow P^I$ par une simple hydratation.

Nous pensons que toutes ces difficultés disparaissent par les considérations que nous avons développées dans la note précédente (7). Nous avons vu que la valence telle qu'elle figure dans les formules chimiques ne rendait pas toujours exactement compte de la répartition électronique dans la molécule, qu'un changement de valence pouvait se produire par un réarrangement électronique sans qu'il y ait une véritable oxydation ou réduction et que seule la considération de la distribution de la densité électronique était un critère sûr des états d'oxydo-réduction.

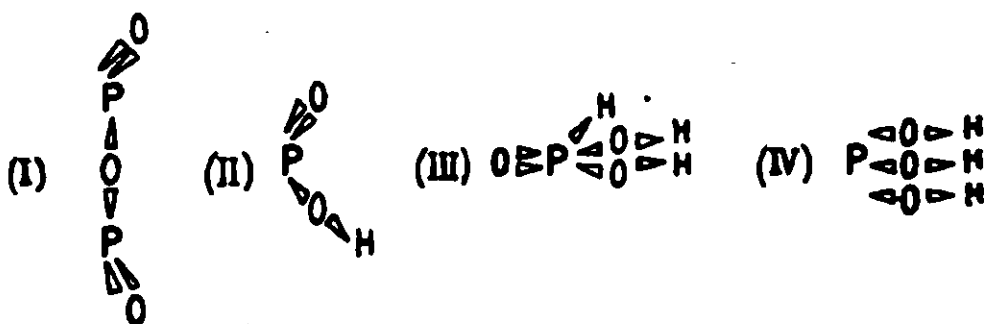
Prenons alors le cas de l'acide phosphoreux. L'anhydride P_2O_3 , avec P^{III} additionne d'abord une molécule H_2O pour former l'acide métaphosphoreux PO_2H , bien connu, où le phosphore est encore trivalent :



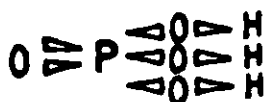
Cet acide peut additionner ensuite une deuxième molécule d'eau et fermer l'acide phosphoreux par un réarrangement des électrons de valence, et on peut supposer que les atomes OH et H s'attachent soit tous les deux à l'atome P (III), soit OH à P et H à l'atome O de PO_2H (IV) :



Ces deux états, III et IV, qui paraissent si différents du point de vue classique de la valence, diffèrent en réalité très peu du point de vue énergétique comme ils sont aussi peu différents des états II et I (*), et leur pouvoir réducteur est par conséquent le même. En effet, la distribution des charges autour de l'atome de P est sensiblement la même dans les 4 états, ce qui ressort des formules utilisant la notation par triangles :



Ceci est évident pour les états I, II et IV, dans lesquels 3 sommets sont toujours dirigés vers P en indiquant un état d'oxydation 3, mais est encore vrai pour l'état III, car ce que l'atome P y perd en densité électronique par la nouvelle liaison OH, il gagne (approximativement) dans la liaison H : il reçoit 4 sommets et une base triangulaire, ce qui correspond au total de nouveau à l'état d'oxydation 3. L'état de l'atome varie cependant radicalement par une oxydation et transformation en acide phosphorique :



Ici la densité électronique se déplace nettement vers un atome O d'électronégativité supérieure sans compensation par ailleurs.

(*) On ne connaît pas la chaleur d'hydratation de P_2O_3 ; celle de molécules telles que BeO , N_2O , MgO , NH_3 , est de l'ordre de 4 à 5 calories qu'on comparera avec la chaleur d'oxydation des acides PO_2H , et PO_3H , en PO_4H (165 et 75 calories).

En solution aqueuse, milieu favorable à l'hydratation, l'acide se trouve donc, comme le spectre Raman et les autres propriétés mentionnées le montrent, à l'état III; dans d'autres conditions, par exemple dans un milieu organique ou lors de sa condensation avec l'acide phosphorique pour former l'acide hypophosphorique, il peut prendre des structures qui dérivent de l'état IV.

La situation est essentiellement la même avec l'acide hypophosphoreux. On peut s'imaginer que l'anhydride hypothétique P_2O_3 s'hydrate d'abord pour former l'acide $P-O-H$ avec P monovalent:



Cet acide n'est pas connu, mais on connaît son homologue de l'azote sous la forme du dimère $N_2O_5H_2$. Avec une deuxième molécule H_2O , il se forme l'acide hypophosphoreux qui pourrait s'écrire soit:



lesquels cependant ne diffèrent pas beaucoup de l'acide II. Il est bien évident que l'existence réelle de ce dernier n'est pas essentielle pour notre raisonnement et que nous l'admettons seulement en vue de l'analogie avec PO_3H_2 .

Nous avons ici 2 cas typiques, où les notions classiques de la valence sont en défaut et où cependant la mécanique ondulatoire ne se trouve pas embarrassée pour expliquer un grand nombre de faits apparemment contradictoires.

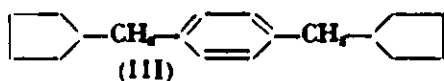
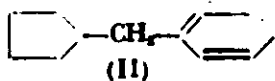
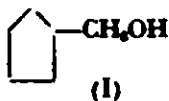
(1) Pour la bibliographie de la question, voir MELLOR, *Comprehensive Treatise of Inorganic Chemistry*, vol. 8, p. 903; O. STELLING, *Z. Phys. Chem.*, 1925, 117, 194; W. HÜCKEL, *J. Prakt. Chem.*, 1943, 181, 241; SIMON et FEHER, *Z. anorg. Chem.*, 1937, 220, 289. — (2) J. WILSON, *J. amer. chem. Soc.*, 1938, 60, 2697. — (3) Voir J. SPERBER et J. BODMER, *Ber.*, 1930, 59, 974. Ces auteurs auraient préparé le phosphite PO_3K , par fusion de PO_4K , avec $CNCu$, mais ce résultat n'a pas été confirmé. — (4) SIMON et FEHER, *loc. cit.*; SIMON, *Z. Electrochem.*, 1943, 40, 413. — (5) J. P. MATHIEU, *C. R.*, 1942, 216, 346. — (6) Voir notamment, A. MITCHELL, *J. Chem. Soc. London*, 1923, 128, 629; 1924, 186, 1013; 1925, 127, 336; STELLINO, *loc. cit.*, ORLOW, *J. Soc. Chim. russe*, 1914, 48, 135; BLASER, *Ber.*, 1935, 62, 1676. — (7) R. DAUDEL et M. HAISSINSKY, *Bull. Soc. Chim.*

(Paris, Institut du radium, avril 1945.)

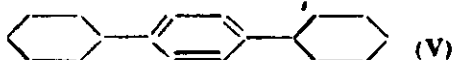
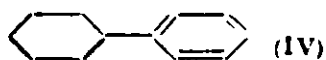
N° 136. — Nouveaux exemples d'agrandissement de cycles sous l'action du chlorure d'aluminium; par MM. BUU-HOI, Paul CAGNIANT et Léon PALFRAY (10.5.46).

Il est montré dans ce travail que l'action du chlorure d'aluminium sur un mélange de benzène et de cyclopentylcarbinol à chaud conduit non au cyclopentylméthyl-benzène et au bis-(cyclopentylméthyl)-1.4-benzène comme le pensent Huston et Goodemoot, mais au cyclohexyl- et au dicyclohexyl-1.4-benzène. De même l'action de Cl_3Al sur un mélange de benzène et de cyclobutylcarbinol engendre non le cyclobutylméthyl-benzène, mais le phénylcyclopentane. Plusieurs dérivés nouveaux du cyclohexylbenzène bien caractérisés sont également décrits.

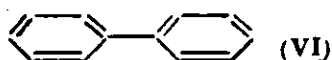
En 1934, R. C. Huston et K. Goodemoot (1) faisant agir le chlorure d'aluminium sur un mélange de cyclopentylcarbinol (I) et de benzène vers $75^\circ-80^\circ$, ont obtenu un carbure $C_{11}H_{16}$, liquide, et un carbure solide $C_{11}H_{16}$, auxquels ils ont attribué la constitution du cyclopentylméthyl-benzène (II) et du bis-(cyclopentylméthyl)-1.4-benzène (III).



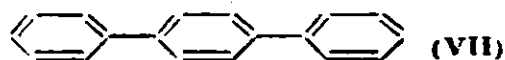
Au cours des recherches de deux d'entre nous (2) sur la chimie des cyclanilbenzènes, nous avons eu l'occasion de reprendre le travail de Huston et de Goodemoot et d'avoir ainsi entre les mains du « cyclopentylméthyl-benzène » et du « bis-(cyclopentylméthyl)-1.4-benzène ». L'examen des propriétés physiques, chimiques et organoleptiques de ces corps ne tarda pas à nous suggérer l'idée que, loin de posséder les structures (II) et (III), ces carbures étaient simplement, le premier le cyclohexylbenzène (IV), et le second, le dicyclohexyl-1.4 benzène (V), tous deux



bien connus depuis longtemps des chimistes. En effet, le carbure $C_{12}H_{10}$ de Huston et Goodemoot possède une odeur identique à celle du cyclohexylbenzène, laquelle est assez caractéristique, la densité et l'indice de réfraction sont également les mêmes que chez (IV). Enfin, la déshydrogénation par le sélénium à 320° conduit à un carbure purement aromatique qui n'est pas autre chose que le diphenyle (VI).

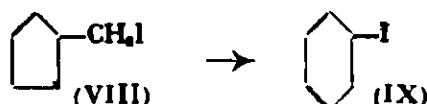


(VI)



(VII)

De même, le carbure $C_{12}H_{10}$ fond au même point qu'un échantillon de dicyclohexylbenzène (F. 101° - 102°) et le mélange des deux produits ne détermine aucun abaissement du point de fusion; la déshydrogénation soit par le brome, soit par le sélénium, conduit sans mal à du terphenyle (VII) caractérisé par son haut point de fusion (F. 207° - 209°). Ici encore, l'épreuve du mélange a donné également un résultat péremptoire. Les hauts rendements en diphenyle et en terphenyle obtenus au cours de ces déshydrogénations indiquent nettement un degré de pureté très élevé des carbures dont nous sommes partis, lesquels doivent être constitués soit entièrement soit en très grande partie par (IV) et (V). L'action de Cl_2Al sur le cyclopentylcarbinol en présence de benzène a donc consisté tout d'abord en un agrandissement du cycle pentagonal en cycle hexagonal. Ces résultats ne sont pas pour nous surprendre, car Zelinsky, Michlina et Eventowa (3) ont montré avec quelle facilité les dérivés halogénés du cyclopentylcarbinol (tels que l'iodhydride (VIII), par exemple) se transforment en dérivés correspondants du cyclohexanol (IX, par exemple). D'ailleurs, Zelinsky et Titz (4) ont préparé par synthèse



(VIII)

(IX)

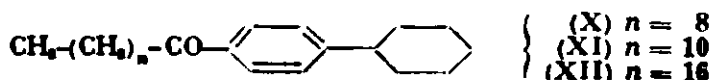
de Würtz avec le chlorocyclopentane et le chlorure de benzyle un carbure $C_{12}H_{10}$ qui, lui, doit représenter le véritable cyclopentylméthylbenzène. Les constantes physiques du carbure de Zelinsky diffèrent d'ailleurs notablement de celles du carbure de Huston et Goodemoot, comme le montrent les chiffres suivants :

Carbure de Zelinsky et Titz : $d_{18}^{18} = 0,9345$ $n_D^{20} = 1,5206$.

Carbure de Huston et Goodemoot : $d_{20}^{20} = 0,9418$ $n_D^{20} = 1,5245$.
(constantes vérifiées par nous-mêmes.)

Nos résultats peuvent être interprétés de la façon suivante : l'action de Cl_2Al sur le cyclopentylcarbinol conduit au chlorocyclohexane, lequel se condense alors normalement avec le benzène présent au sein du milieu réactionnel (5). Ceci est tout à fait en accord avec l'observation de Nenitzescu et Cantuniari (6) selon laquelle le méthylcyclopentane, chauffé avec du chlorure d'aluminium humide, engendre en partie du cyclohexane.

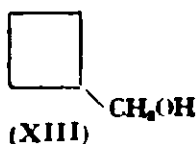
Au cours de ces recherches, nous avons préparé quelques dérivés du cyclohexylbenzène qui, à notre connaissance, n'étaient pas encore connus. Par condensation des chlorures des acides décylque, laurique et stéarique avec (IV), nous avons obtenu, en présence de chlorure d'aluminium, les 3 cétones correspondantes : *n*-décanoyl-4-cyclohexylbenzène (X), lauroyl-4-cyclohexylbenzène (XI) et stéaroyl-4-cyclohexylbenzène (XII). La première de ces cétones constitue une masse presque



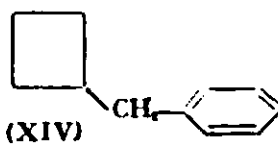
(X) $n = 8$
(XI) $n = 10$
(XII) $n = 16$

liquide à température ordinaire, mais fournissant une semicarbazone bien cristallisée, les 2 autres cétones sont solides et possèdent un point de fusion également caractéristique. Naturellement, les mêmes corps ont pu être obtenus en partant du carbure en C_{12} de Huston et Goodemoot (épreuve du point de fusion des mélanges).

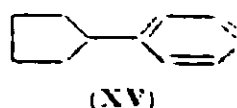
Devant ces résultats, nous nous sommes demandés si le corps obtenu par Huston et Goodemoot en faisant agir Cl_2Al sur le cyclobutylcarbinol (XIII) en présence de benzène, et auquel ces auteurs ont assigné la structure du cyclobutylméthylbenzène (XIV) ne serait pas plutôt soit identique au phénylcyclopentane (XV).



(XIII)

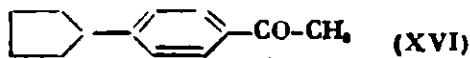


(XIV)



(XV)

soit constitué en majeure partie par ce dernier carbure. L'expérience a montré qu'ici encore, il y a eu élargissement de cycle, l'action primaire du chlorure d'aluminium sur le cyclobutylcarbinol à chaud ayant conduit au chlorocyclopentane qui réagirait ensuite normalement sur le benzène. Non seulement les caractéristiques du « cyclobutylméthyl-benzène » de Huston et Goodemoot sont presque identiques à celles du phénylcyclopentane, mais à partir de l'un ou l'autre des 2 carbures, nous avons obtenu le même dérivé acétylé (XVI) caractérisé par le point de fusion de sa semicarbazone.



Les considérations faites sur les relations entre la réfraction moléculaire ou le parachor et la constitution des cyclanylebenzènes, faites par Huston et Goodemoot doivent donc être annulées à la lumière des phénomènes d'élargissement du cycle pentagonal en cycle hexagonal et du cycle tétragonal en cycle pentagonal que nous venons ainsi de décrire.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Préparation du cyclobutyl- et du cyclopentylcarbinol

Le cyclobutylcarbinol ($E_{20} = 142^{\circ}$ - 143°) a été préparé selon les données de la littérature, en faisant une réduction de Bouveault-Blanc sur le cyclobutylcarbonate d'éthyle. Le cyclopentylcarbinol a été préparé selon les indications de Turkievitch (7) : cet auteur a fait réagir le trioxyméthylène sur le bromure de cyclopentylmagnésium comme l'avait fait Zelinsky (8), mais il a amélioré considérablement le rendement en hydrolysant le formai obtenu accessoirement, par l'acide chlorhydrique. Le cyclopentanol utilisé dans ce travail a été préparé par réduction catalytique de la cyclopentanone avec le nickel Raney sous pression, selon la technique indiquée par l'un de nous (9).

Condensation de ces alcools avec le benzène.

La technique opératoire de Huston et Goodemoot est longue, aussi nous l'avons modifié de la façon suivante : 20 g de cyclopentylcarbinol et 100 cm³ de benzène sont additionnés de 20 g de Cl_2Al ; il se produit une vive réaction qui dégage beaucoup de chaleur et d'acide chlorhydrique. On termine la réaction en chauffant au reflux au bain-marie pendant 2 à 3 heures; on laisse refroidir et traite comme d'habitude. A la distillation, on obtient 15 g de *cyclohexylbenzène*, $E_{20} = 118^{\circ}$ - 120° , liquide d'odeur forte, assez agréable et caractéristique. Ce corps est facilement transformé en diphenyle par chauffage à 280° - 320° avec du sélénium. On obtient ainsi des aiguilles d'odeur carburée F. 71° . Des queues de distillation du cyclohexylbenzène, on isole environ 5 g de *dicyclohexyl-1.4-benzène*, bouillant à 190° - 200° sous 20 mm. Ce corps se solidifie aussitôt et, après cristallisation de l'alcool, fond à 101° - 102° . Chauffé 24 heures avec 3 mol. $1/2$ de sélénium à 320° - 350° , il engendre du terphényle, cristallisant du benzène en aiguilles, F. 207° . La même transformation peut être effectuée à l'aide du brome à 160° , selon les indications de von Braun (10) : dans ce cas, les rendements sont beaucoup moins bons en terphényle.

La condensation du cyclobutylcarbinol avec le benzène a été effectuée de façon analogue. Le cyclobutylbenzène obtenu possède les constantes suivantes :

$E_b = 215^{\circ}$ - 217° ; $d_4^{20} = 0,9580$. Réfraction moléculaire : 47,30, lesquelles sont celles indiquées également dans la littérature.

Identifications supplémentaires des hydrocarbures préparés.

1° *n-Décanoyl-4-cyclohexylbenzène*. — La réaction de Friedel-Crafts entre le cyclohexylbenzène et le chlorure de l'acide caprique s'opère comme d'ordinaire, à froid, et au sein du sulfure de carbone. Le produit obtenu (Rt : 60 0/0) distille à 260° sous 20 mm et se présente sous forme d'une graisse incolore, fondant à la température ordinaire, peu soluble dans l'alcool, très soluble dans le benzène.

Trouvé C 84,20 H 10,52 Calculé C 84,07 H 10,82.

Cette cétone fournit une semicarbazone caractéristique, cristallisant de l'alcool sous forme de belles aiguilles soyeuses incolores, onctueuses, très solubles dans le benzène, peu solubles dans l'alcool à froid. F. 109° .

Trouvé N 11,5 Calculé N 11,3.

2° *Lauroyl-4-cyclohexylbenzène*. — Ce corps, obtenu avec des rendements plus élevés que dans le cas précédent, distille à 282°-283° sous 20 mm. Après recristallisation dans l'alcool (peu soluble), on obtient de longues aiguilles soyeuses, onctueuses au toucher, très solubles dans le benzène et fondant à 54°. Nous n'avons pu obtenir de semicarbazone cristallisée avec cette cétone.

Trouvé C 84,4 H 11,32 Calculé C 84,2 H 11,11

3° *Stéaroyl-4-cyclohexylbenzène*. — Ce corps, obtenu avec de mauvais rendements, cristallise de l'alcool (très peu soluble) sous forme de fines aiguilles soyeuses, incolores, fondant à 56°-58° (après recristallisation dans l'acétone).

Trouvé C 84,65 H 12,0 Calculé C 84,50 H 11,7.

4° *Acétyl-4-cyclopentylbenzène* (11). — A été obtenu selon les données de la littérature. C'est une substance liquide, mais fournissant une semicarbazone bien cristallisée fondant à 212°.

(1) *J. Amer. chem. Soc.*, 1984, 66, 2432. — (2) BUU HOI et P. CAGNIANT, *Bull. Soc. chim.* [5], 1944, 11, 127. — (3) *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1983, 66, 1422. — (4) *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1931, 64, 187. — (5) Voir par exemple: KURSANOFF, *Liebigs Annalen*, 1901, 311, 309. — (6) *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1933, 66, 1097. — (7) *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1939, 72, 1060. — (8) *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1908, 41, 2629. — (9) L. PALFRAY, *Bull. soc. Chim.* [5], 1941, 8, 430. — (10) *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1927, 60, 1180. — (11) VON BRAUN et KUHN, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1927, 60, 2557.

(École Polytechnique, Paris.
Laboratoire de Chimie organique.)

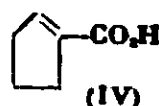
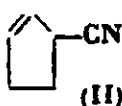
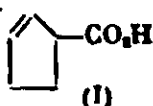
N° 136 bis. — Synthèse des acides (d + l)-aléprolique et iso-aléprolique à partir du cyclopentadiène; par MM. BUU-HOI et Paul CAGNIANT (8.5.45).

Dans le présent travail, les auteurs décrivent la synthèse totale de l'acide aléprolique racémique (Δ_1 -cyclopenténylcarbonique) par application de la méthode de Barbier-Locquin et Wieland à l'acide Δ_1 -cyclopenténylacétique préparé à partir du cyclopentadiène. La synthèse directe à partir du Δ_1 -chlorocyclopentène n'a pu être réalisée, car le nitrile Δ_1 -cyclopenténylcarbonique ne peut être saponifié par les alcalis sans subir en même temps la transposition allylique.

Des recherches récentes d'Irving Cole et de Cardoso (1) ont montré que dans l'huile de chaulmoogra (*Hydnocarpus wightiana*, Placourtiacées), les acides hydnocarpique et chaulmoogrique bien connus sont accompagnés de très faibles quantités de plusieurs homologues inférieurs à nombre d'atomes de carbone pair. Ont été ainsi obtenus à l'état pur: l'acide aléprique $C_{11}H_{18}O_2$ et l'acide alépyrique $C_{11}H_{18}O_2$. Deux autres acides ont été décelés, mais n'ont pu être isolés à l'état de pureté: ce sont les acides aléprestique $C_{11}H_{18}O_2$ (obtenu à l'état de 70,5 0/0 de pureté sous forme d'ester éthylique) et aléprolique $C_{11}H_{18}O_2$ (obtenu à l'état de 42 0/0 de pureté, également sous forme d'ester) (2). Étant donné que ces acides ne sont contenus qu'à l'état de traces dans les drogues naturelles (par fractionnement de 200 litres d'esters éthyliques des acides totaux, Cole et Cardoso n'ont pu retirer que des quantités de l'ordre du cm³ de chacun des esters nouveaux), il nous a semblé intéressant de préparer ces corps par synthèse afin d'en examiner les propriétés physiologiques (la toxicité de pareils acides non saturés doit être très élevée; c'est ce que nous avons constaté effectivement).

Dans le présent mémoire, nous ne nous occuperons que de l'acide aléprolique, le plus difficilement accessible; un mémoire ultérieur traitera de la synthèse des homologues supérieurs.

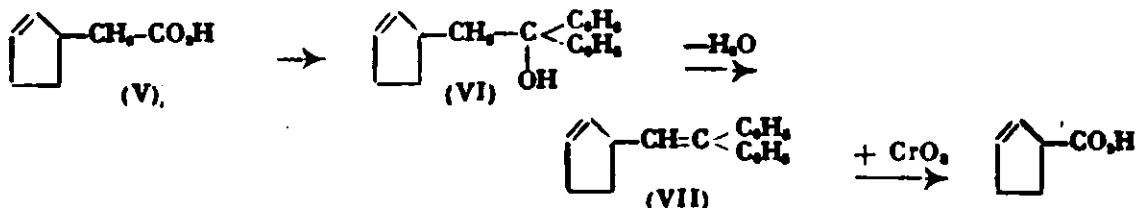
Si l'on admet le principe d'unité de la phytosynthèse, l'acide aléprolique doit posséder la formule (I) de l'acide Δ_1 -cyclopenténylcarbonique. Il y a quelques années, nous avons vainement essayé de préparer le nitrile correspondant (II) en faisant agir le Δ_1 -chlorocyclopentène sur le cyanure cuivreux anhydre. Lorsque l'on met ces deux corps en présence, il se produit une réaction extrêmement vive, mais qui ne conduit pas au nitrile cherché. Depuis ce temps, le corps (II) a pu être



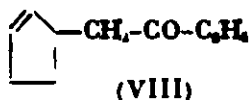
préparé d'une manière très élégante par MM. David, Dupont et Paquet (3) en faisant réagir le Δ_1 -chlorocyclopentène sur le cyanure de potassium en milieu hydroalcoolique. La constitution du produit obtenu correspond bien à la formule II, car les propriétés physiques du nouveau corps sont très différentes de celles du nitrile Δ_1 -cyclopenténique (III). Par saponification alcaline de ce nitrile, les savants

ont abouti à un acide F. 118° auquel ils ont assigné la formule (I). En étudiant ce corps, nous nous sommes aperçus qu'il répondait plutôt à la structure (IV) de l'acide Δ_1 -cyclopenténylcarbonique isomère (acide « iso-aléprolique » selon la nomenclature adoptée pour les isomères connus des acides hydnocarpique et chaulmoogrique). En effet, il est indédoublable par les alcaloïdes et ses propriétés l'identifient complètement à l'acide obtenu soit en déshydratant l'acide cyclopentanol-1 carbonique-1 au moyen de P_2O_5 , selon Auwers et Krollpfeiffer (4) soit en saponifiant le Δ_1 -cyclopenténonitrile (III) préparé par A. H. Cook et R. P. Linstead (5) en déshydratant la cyanhydrine de la cyclopentanone. La saponification alcaline du Δ_1 -cyclopenténonitrile a donc provoqué en même temps une migration de la double liaison de Δ_1 en Δ_2 , migration sensiblement quantitative.

N'ayant pu obtenir l'acide (*d* + *l*)-aléprolique par cette voie, nous nous sommes adressés à la dégradation de son homologue supérieur, l'acide Δ_1 -cyclopentényl-acétique dont la constitution (V) est certaine et qui se prépare facilement à partir du Δ_1 -chlorocyclopentène par synthèse malonique. La méthode de dégradation



employée est celle de Barbler-Locquin-Wieland, que S. Skraup et Schwamberger (6) ont pu appliquer à l'acide oléique, et l'un de nous (7) aux acides hydnocarpique et chaulmoogrique. Le Δ_1 -cyclopenténylacétate d'éthyle a été condensé avec le bromure de phénylmagnésium en diphenyl-1.1- Δ_1 -cyclopenténylméthyl-2-carbinol (VI), lequel est déshydraté en diphenyl-1.1- Δ_1 -cyclopentényl-2 éthylène (VII). Ce dernier carbure, oxydé avec beaucoup de ménagements par l'acide chromique en milieu acétique, fournit l'acide (*d* + *l*)-aléprolique cherché. Alors que cette méthode de dégradation donne de bons rendements avec les acides de hauts poids moléculaires, elle marche très mal dans le cas présent. En effet, le carbure (VII) est très altérable (à la différence de ses homologues supérieurs) et n'est obtenu à partir de (VI) qu'avec de mauvais rendements. Remarquons que l'action du bromure de phénylmagnésium sur l'ester éthylique de (V) a fourni de petites quantités de Δ_1 -cyclopenténylméthyl-phényl-cétone (VIII) que nous avons pu isoler. L'acide



aléprolique, à la différence de son isomère (IV) n'est pas cristallisé, et donne une amide fondant beaucoup plus bas que celle correspondant à (IV). C'est là un fait qui semble assez général en série cyclénique : l'isomère Δ_1 fondant plus bas que le dérivé Δ_2 (8).

Notons pour terminer que nos tentatives pour saponifier le nitrile Δ_1 -cyclopenténique (II) à l'aide des acides minéraux n'ont abouti qu'à la résinification du produit.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1° *Préparation du Δ_1 -cyclopenténonitrile (II).* — Le Δ_1 -chlorocyclopentène utilisé a été purifié par rectification sous vide : en ne recueillant qu'un produit distillant dans un intervalle de 5°, on évite des dérivés polychlorés passant plus haut. Nous avons fait 2 essais de condensation avec le cyanure de potassium :

1° 50 g de chlorocyclopentène dissous dans 50 cm³ d'alcool à 95° sont ajoutés à une solution de 100 g de CNK dans 200 cm³ d'eau. Il se produit un léger échauffement ; on agite vivement pendant 2 heures, dilue avec 100 cm³ d'eau, épuise à l'éther, lave la solution étherée, la sèche, chasse le solvant et distille. On obtient, après 5 g de têtes ($E_b < 45^\circ$), 35 g de nitrile $E_b = 50^\circ$;

2° Une opération analogue a été effectuée en prenant 50 g de chlorocyclopentène et 50 cm³ d'acétone (au lieu d'alcool). Le rendement est encore meilleur que précédemment (38 g de nitrile).

2° *Saponification de (II) par les alcalis (8).* — La saponification alcaline s'effectue comme d'ordinaire par la potasse alcoolique (48 heures de reflux). L'acide obtenu distille à 210°-215°, sous 15 mm et fond à 120°-121° après plusieurs cristallisations dans l'éther de pétrole. Le point de fusion n'est pas déprimé par le mélange avec un échantillon d'acide (IV) préparé à partir de la cyanhydrine de la cyclopentanone selon Cook et Linstead. Le chlorure d'acide $C_7H_{10}OCl$ correspond a été préparé en

faisant bouillir quelques minutes une solution de l'acide dans son volume de SOCl_2 . C'est un liquide incolore, d'odeur piquante, distillant vers $70^\circ\text{--}72^\circ$ sous 12 mm. $\text{C}_8\text{H}_7\text{OCl}$ (130,5) Trouvé Cl 27,4, Calculé Cl 27,2.

La Δ_1 -cyclopenténylamide, obtenue en versant ce chlorure dans l'ammoniaque concentrée froide, cristallise de l'eau (peu soluble) sous forme de fines aiguilles soyeuses assemblées en belles paillettes incolores très solubles dans l'alcool. Le point de fusion est de 210° , mais déjà, vers 150° , l'amide commence à se sublimer abondamment. Saponifié, régénère l'acide (IV).

$\text{C}_8\text{H}_9\text{ON}$ (111) Trouvé N 12,4 Calculé N 12,6 (Kjeldahl).

3° Dégénération de l'acide Δ_1 -cyclopenténylacétique (V). — La synthèse malonique avec le chlorocyclopentène a été effectuée dans le xylène. L'acide (V) obtenu, traité par SOCl_2 , comme précédemment, a fourni un chlorure d'acide $\text{C}_8\text{H}_7\text{OCl}$ sous forme d'un liquide incolore, fluide, d'odeur pénétrante désagréable, distillant à 87° sous 28 mm.

$\text{C}_8\text{H}_7\text{OCl}$ (144,5) Trouvé Cl 24,8 Calculé Cl 24,5.

La Δ_1 -cyclopenténylacétamide constitue des paillettes brillantes, légères, ressemblant à des écailles de nitrate d'argent, peu solubles dans l'eau et fondant à 133° . Très sublimable.

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON}$ (125) Trouvé N 11,3 Calculé N 11,2.

La bis-(Δ_1 -cyclopenténylacétyl)-*p*-phénylènediamine a été obtenue aisément en traitant le chlorure d'acide par la *p*-phénylènediamine en présence de pyridine. Elle cristallise de l'alcool isoamylique (très soluble à chaud, peu à froid) sous forme de fines aiguilles soyeuses, brillantes, très peu solubles dans l'alcool ordinaire, et fondant à 248° .

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$ (324) Trouvé N 8,8 Calculé N 8,6.

Nous avons préparé de même, à partir de la naphtylènediamine-1.5, la bis-(Δ_1 -cyclopenténylacétyl)-naphtylène-diamine-1.5, substance cristallisant de l'alcool amylique (très peu soluble) sous forme de fines aiguilles incolores, fort peu solubles dans l'alcool ordinaire, le benzène, etc. Le point de fusion instantané est de 298° ; chauffées progressivement, elles se décomposent au-dessus de 290° environ.

$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{N}_2$ (374) Trouvé N 7,6 Calculé N 7,4.

Les deux dérivés ci-dessus, en raison de leur point de fusion élevé et de leur aptitude à la cristallisation, sont particulièrement à recommander pour l'identification de l'acide Δ_1 -cyclopenténylacétique.

Le carbinol (VI) est obtenu en ajoutant goutte à goutte (réaction vive!) une molécule de Δ_1 -cyclopenténylacétate d'éthyle ($E_{10} = 90^\circ$) diluée de son volume d'éther à une solution étherée de 3 molécules de bromure de phénylmagnésium. L'addition terminée, on chauffe quelques minutes au reflux, décompose après refroidissement et traite comme d'habitude. Le carbinol obtenu est une huile presque incolore, assez fluide, qui perd de l'eau par distillation sous la pression ordinaire, en se résinifiant en partie. Le produit ainsi déshydraté est redistillé sous vide: on obtient le carbure (VII) sous la forme d'une huile faiblement ambrée, fluide, d'odeur aromatique, altérable à l'air avec verdissement, et distillant vers 200° sous 20 mm. Le rendement est seulement de 40 0/0 environ.

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}$ (246) Trouvé C 92,4 H 7,7 Calculé C 92,6 H 7,3.

L'oxydation de (VII) se fait de la façon suivante: on dissout 22 g de ce corps dans 250 cm³ d'acide acétique glacial, et, tout en remuant vigoureusement et refroidissant par de l'eau glacée, on ajoute goutte à goutte une solution de 20 g de CrO_3 dans l'acide acétique à 80 0/0. La réaction est exothermique; après l'addition on continue l'agitation pendant un quart d'heure, chasse une partie de l'acide acétique (100 cm³ environ), dilue le résidu avec de l'eau sulfurique, et extrait 6 à 8 fois par du benzène. Les liqueurs benzéniques sont lavées à l'eau et épuisées 3 fois par un excès de potasse aqueuse à 10 0/0. Les solutions alcalines sont acidifiées par ClH normal, et les acides libérés sont recueillis dans l'éther. Le traitement habituel donne 3 à 4 g d'acide (*d* + *l*)-aléprolique sous forme d'une huile faiblement jaunâtre distillant vers $215^\circ\text{--}220^\circ$ sous la pression atmosphérique et douée d'une odeur piquante à chaud et désagréable d'acide gras. Il n'a pas été possible de solidifier cet acide, même après rectification (rendement: 2 g).

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ (112) Trouvé C 64,20 H 7,36 Calculé C 64,30 H 7,14.

Il est à noter que l'odeur désagréable de cet acide se retrouve de façon assez perceptible dans les huiles de chaulmoogra rancées ou abandonnées à l'air. L'amide

(impure) fond déjà vers 122°. Cet acide, ainsi que son homologue supérieur (V), constitue un poison paralysant du système nerveux central.

4° *Saponification acide de (II)*. — 5 g de nitrile (II), traités par 25 cm³ d'acide chlorhydrique concentré à chaud, engendrent une résine noire au bout de quelques minutes. Cette résine possède bien l'odeur de l'acide aléprolique, sans qu'il nous ait été possible d'en extraire la moindre trace de ce dernier corps.

5° *Δ_1 -cyclopenténylméthyl-phényl-cétone (VIII)*. — Se forme dans l'action d'une molécule de bromure de phénylmagnésium sur une molécule de Δ_1 -cyclopentényl-acétate d'éthyle. C'est un liquide incolore, fluide, d'odeur aromatique forte, distillant à 155° sous 20 mm., assez instable à l'air et à la lumière (épaississement).

$C_{11}H_{14}O$ (186) Trouvé C 83,50 H 7,53 Calculé C 83,8 H 7,60.

(1) J. Amer. chem. soc., 1939, **61**, 2349. — (2) Ces pourcentages ont été calculés par extrapolation de la courbe du pouvoir rotatoire en fonction de la masse moléculaire. Ils doivent donc être tout à fait approximatifs. — (3) Bull. soc. chim. [5], 1944, **11**, 561. — (4) Ber. deutsch. chem. Ges., 1915, **48**, 1394. — (5) J. chem. Soc., 1934, p. 956; avant ces auteurs, l'acide (IV) avait été préparé par HAWORTH et PERKIN, Wislicenusel Gartner, Dieckmann, Beilstein, IV^e édit., t. 9, p. 41), puis par Guha SIRCAR, J. Chem. soc., 1927, p. 1252 et enfin par ERRON, C. R. Acad. Sc., 1930, **190**, 1512. — (6) Liebig's Annalen, 1928, **488**, 152. — (7) Annales de chimie, 1944, **19**, 446. — (8) Voir par exemple la différence entre les acides Δ_1 et Δ_2 -tétrahydrobenzoïques, Beilstein, 4^e édit., t. 9, p. 41 et 42). — (9) La transposition est analogue à celle que Willstätter, Liebig's Annalen, t. **317**, p. 237, observa dans la saponification de l'amide Δ_1 -cycloheptényl-carbonique, qui fournit l'acide Δ_1 -cyclohepténylcarbonique.

(École Polytechnique, Paris.
Laboratoire de Chimie organique.)

N° 137. — Photométrie dans l'effet Raman. — Application à l'analyse quantitative; par M. Ph. TRAYNARD (14.545).

On montre, par l'étude de plusieurs mélanges de corps organiques, que le flux diffusé par une molécule d'un corps déterminé sur une longueur d'onde donnée n'est pas une constante de ce corps, mais dépend de la nature et de la quantité du diluant.

On décèlerait ainsi, photométriquement, les associations moléculaires.

Dans une communication précédente j'ai montré, à l'aide de quels artifices, on pouvait effectuer des mesures photométriques sur des raies de spectre Raman en se mettant à l'abri des inconvénients présentés par le fond continu.

J'ai montré que le flux lumineux diffusé était, pour des mélanges de carbures, sensiblement proportionnel au nombre de molécules diffusantes.

J'ai reconnu, par la suite, que l'étude de certaines erreurs que j'avais qualifiées de systématiques au début de mon travail, devait être d'un grand intérêt pour la connaissance des mélanges de liquides organiques. En effet, je me suis aperçu, en faisant une étude plus systématique de ces mélanges, que ces erreurs n'étaient pas du tout dues à des fautes expérimentales mais bien aux actions que les deux liquides sont susceptibles d'avoir l'un sur l'autre.

J'ai donc étudié photométriquement le comportement d'une raie déterminée du corps en expérience pendant que sa dilution dans un liquide étranger augmente. Pour représenter les expériences j'ai calculé le flux émis par une molécule du corps en expérience sur la raie étudiée.

Il est évident que, si les deux liquides sont sans action l'un sur l'autre, ce flux ne doit pas varier et doit rester égal à ce qu'il est lorsque la molécule ne se trouve qu'en présence de molécules volumétrique, c'est-à-dire à ce qu'il est pour le corps pur. J'ai fixé arbitrairement ce flux à 100. Si, au contraire, la molécule étudiée ne reste pas identique à elle-même nous allons voir que ce flux varie et quelquefois assez notablement.

Précautions expérimentales.

Comme toutes les fois où l'on fait de la photométrie photographique il faut prendre un assez grand nombre de précautions pour être certain d'avoir des mesures cohérentes. J'ai déjà exposé la théorie des mesures photométriques que j'ai été amenée à faire. J'y ajoute aujourd'hui quelques précautions d'ordre pratique.

Une mesure prise isolément ne peut jamais présenter un caractère d'absolue certitude. En effet, surtout actuellement, les plaques sont assez grossières présentent souvent des trous ou des points noirs. Leur voile général est assez intense. On ne peut donc jamais être certain de la rectitude parfaite d'une mesure particulière. Au contraire, une série de mesures doit se traduire sur un graphique où l'on portera les flux diffusés par une molécule par une courbe continue. D'où la

nécessité de faire des pointés assez rapprochés, par exemple tous les 10 0/0. Comme une seule plaque ne peut contenir les 8 ou 9 spectres nécessaires à l'étude complète d'un mélange on est obligé de répartir cette étude sur 3 ou 4 plaques différentes. Il est alors indiqué de répartir les différents mélanges dans l'ordre suivant sur chacune des plaques :

Plaque 1	90	70	50	30	70
Plaque 2		80	60	40	20

La troisième plaque servira à vérifier par des points intermédiaires les points douteux des deux premières.

Moyennant ces précautions la courbe obtenue présentera des gages suffisants pour que l'on puisse lui attacher un caractère de certitude.

Etude d'un mélange binaire idéal.

Un mélange binaire idéal se caractérise par le fait que les molécules des deux corps en présence sont juxtaposés sans qu'aucune interaction ne se manifeste entre elles.

Sont réputés pour rentrer dans cette classe : les hydrocarbures gras et benzéniques.

Les molécules restant sous une forme invariable, le flux diffusé par une molécule doit rester constant quelle que soit la concentration. La courbe flux φ , concentration moléculaire f , est une droite horizontale.

Nous n'avons pu constater ce cas que dans un seul mélange : celui d'isomères optiques en l'occurrence les deux pinènes droits et gauches.

Ceci vient corroborer les travaux précédemment exécutés pour prouver qu'il n'y a pas de racémiques à l'état liquide (1).

Mélange de deux substances semblables. — J'ai étudié le mélange benzène-cyclohexane dont je pensais qu'il se rapprochait beaucoup de l'idéalité. Cependant j'ai constaté une légère anomalie (fig. 1).

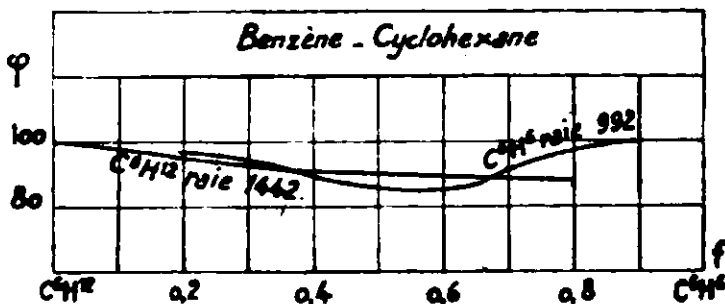


Fig. 1

Cyclohexane. — La raie étudiée est la raie 1442.

Le flux émis sur cette raie décroît linéairement au fur et à mesure que la concentration en cyclohexane diminue et passe de 100 pour $f = 0$ à 88 pour $f = 0,8$.

Benzène. — J'ai étudié la raie 992.

Le flux émis passe par un minimum $\varphi = 86$ pour $f = 0,5$ environ ; il se relève jusqu'à 95 pour $f = 0,2$.

Par ailleurs, l'écart à l'idéalité reste faible mais on constate déjà l'apparition d'un azéotrope justement pour $f = 50$ environ. Cependant il semble qu'il y ait un autre phénomène qu'une simple interaction entre les molécules de benzène et de cyclohexane. En effet, les deux courbes ne sont pas du tout identiques. Celle du cyclohexane décroît constamment alors que celle du benzène se relève. La molécule de benzène est donc le siège d'un phénomène auquel la molécule de cyclohexane paraît ne prendre aucune part. C'est, au fond, ce qui se passe pour le mélange suivant mais, dans ce cas, l'anomalie est bien connue.

Mélanges où un composant favorise l'association de l'autre composant.

Mélange benzène-tétrachlorure de carbone (fig. 2). — Ce mélange commence à être sensiblement anormal. On a pu isoler à basse température une combinaison moléculaire $C_6H_6 \cdot CCl_4$ (2). A température plus élevée, la combinaison se détruit mais Dolezalek (3) a pu expliquer les anomalies de la pression partielle en supposant qu'il y avait dimérisation de la molécule de tétrachlorure.

Si son hypothèse est exacte nous devons nous attendre à trouver un flux diffusé

stant pour la molécule de benzène et au contraire variable pour la molécule de tétrachlorure.

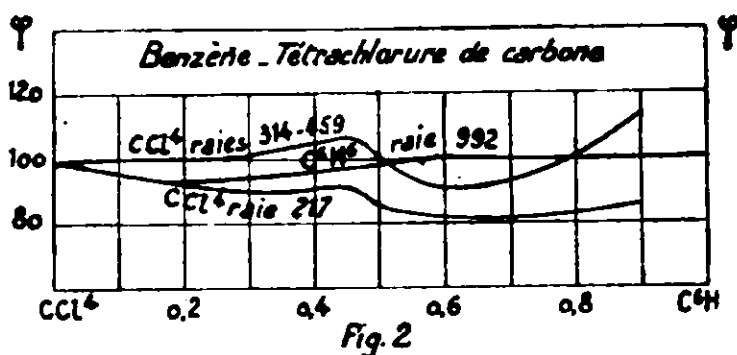


Fig. 2

Benzène. — J'ai étudié la raie 992 du benzène.

On constate une décroissance régulière mais lente du flux diffusé sur cette raie, à partir de $f = 0,5$ environ.

Il est remarquable que le flux soit constant entre $f = 1$ et $f = 0,5$.

A partir de 0,5 il y a une légère décroissance : à $f = 0,2$ on a encore $\varphi = 92$.

Il semble donc bien que le benzène reste dans son état initial au moins tant que la proportion de tétrachlorure n'est pas trop importante.

Tétrachlorure. — J'ai étudié les trois raies 217, 314, 459, qui sont toutes les trois très intenses.

Les deux raies 459 et 314 présentent sensiblement le même comportement. Le flux émis reste constant entre $f = 0$ et $f = 0,3$ puis croît légèrement et atteint son maximum, $\varphi = 105$, vers $f = 0,45$ décroît, passe par un minimum, $\varphi = 90$, vers $f = 0,6$ et recroît pour atteindre 120 à $f = 0,9$.

Remarquons que les mesures faites à $f = 0,9$ ne signifient plus grand'chose. Cependant il semble bien qu'il y ait une croissance assez marquée pour les grandes dilutions.

La raie 217 présente grossièrement le même aspect mais la courbe est constamment décroissante, avec une légère baisse vers $f = 0,4$. On atteint $\varphi = 80$ pour $f = 0,8$.

Nous avons donc bien là le phénomène prévu. Le tétrachlorure de carbone subit une transformation, caractérisée par une variation de son pouvoir unissif, dans laquelle le benzène ne joue aucun rôle.

En plus, nous voyons là un nouveau phénomène : deux raies peuvent avoir un comportement différent et être plus ou moins affectées par les réactions internes des liquides. Il est évident que la raie 217 est beaucoup plus perturbée par la dilution que les raies 314 et 459.

J'ai ensuite examiné des mélanges d'alcool et de diverses substances.

Comme alcool j'ai choisi l'alcool allylique et j'ai suivi dans cet alcool la raie de double liaison 1645 qui présente l'avantage d'être nette, intense et très dégagée.

Mélange d'alcool allylique et d'alcool propylique (fig. 3). — Le mélange ne se comporte pas comme un mélange normal mais il est remarquable que le plus diffusé conserve la valeur 90 entre $f = 0,3$ et $f = 0,9$ avec une baisse, marquée mais très localisée ($\varphi = 80$) pour $f = 0,5$.

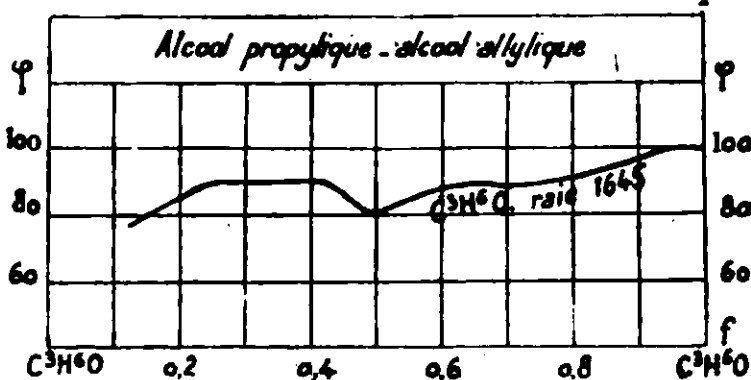
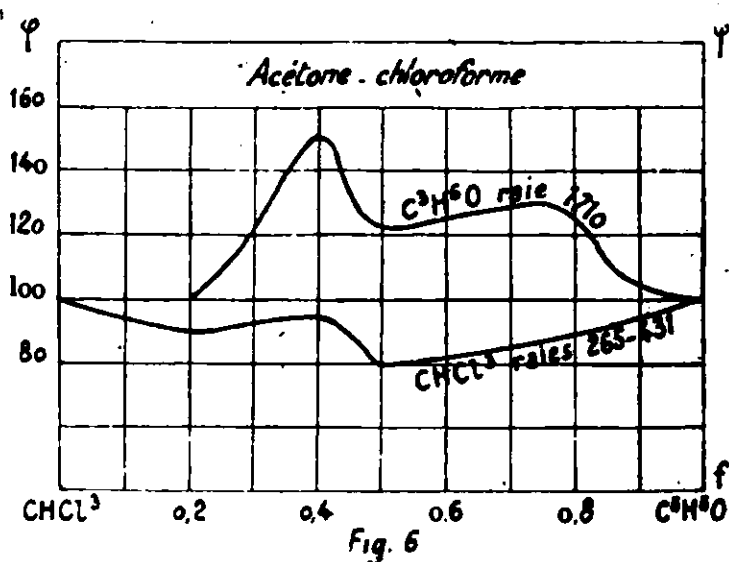
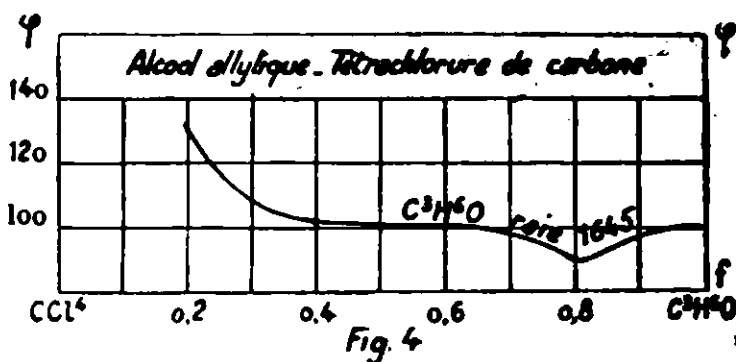


Fig. 3

Ceci semble indiquer la formation d'une molécule double (alcool allylique) (alcool propylique).

Mélange d'alcool allylique et de tétrachlorure de carbone (fig. 4). — La courbe présente un minimum $\varphi = 90$ pour $f = 0,8$, ce qui correspond à la combinaison

possible $[C_3H_5O].CCl_4$. Le flux reprend ensuite la valeur 100 entre $f = 0,65$ et $f = 0,35$ puis monte brusquement jusqu'à $\varphi = 130$ pour $f = 0,20$. Mais, là encore, par suite de la différence du poids moléculaire et de la faible quantité d'alcool présente, le pointé est incertain.

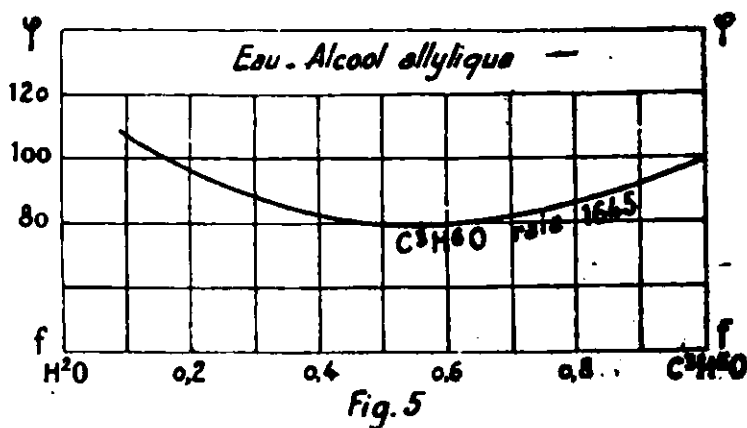


Mélange d'alcool allylique et d'eau (fig. 5). — On sait que dans ce cas il y a association caractérisée (je l'ai d'ailleurs vérifié par cryométrie dans le benzène). L'analyse photométrique nous redonne bien le même résultat.

On a en effet un minimum très net du pouvoir unissant à $f = 0,5$ avec $\varphi = 80$, ce qui correspond à la combinaison (alcool allylique) (eau). On comprend moins pourquoi la courbe se relève aux grandes dilutions et atteint $\varphi = 110$ pour $f = 0,1$.

Il semble donc que l'analyse photométrique permette de suivre les associations moléculaires. L'exemple suivant permet de s'en rendre encore mieux compte.

Mélange acétone-chloroforme (fig. 6). — C'est un mélange nettement anormal. Les propriétés de sa pression de vapeur ont été expliquées par Dolezalek en admettant la formation de la combinaison (acétone) (chloroforme). En tous cas il y a nettement réaction lorsqu'on fait le mélange puisqu'il y a un très net abaissement de température.



Acétone. — J'ai étudié la raie 1715.

On est frappé de l'anomalie considérable constatée (φ maximum 150).

On trouve trois maxima : $f = 0,4$, $f = 0,5$, $f = 0,75$.

Chloroforme. — L'étude de deux raies (265 et 361) conduit aux deux mêmes courbes. Les anomalies sont bien moins considérables, mais existent tout de même.

Nous retrouvons deux des sommets observés tout à l'heure à $f = 0,4$ et $f = 0,5$.

On peut donc dire que, pour ces deux concentrations au moins, il y a association entre l'acétone et le chloroforme.

Le sommet de la courbe de l'acétone à $f = 0,75$ qui ne se retrouve nullement dans le chloroforme pourrait s'expliquer comme précédemment par une polymérisation de l'acétone à laquelle le chloroforme n'aurait aucune part.

Le sommet de la courbe du chloroforme à $f = 0,2$ n'a pas pu être confronté avec la courbe de l'acétone puisque celle-ci n'a pas pu être continuée suffisamment loin pour la mettre en évidence.

Nous retrouvons donc, comme Dolezalek, une anomalie à $f = 0,5$ qui, selon cet auteur, correspondrait à la combinaison (acétone) (chloroforme). Nous en trouvons une autre à $f = 40$. Or, si l'on examine les autres propriétés physiques du mélange on constate que la température d'ébullition (5) et la chaleur du mélange (6) passent toutes deux par un maximum pour $f = 0,4$.

Conclusions. — De cette étude, nous pouvons déduire que l'analyse photométrique des spectres Raman nous donne un moyen de déceler les associations moléculaires. Appliquée à divers exemples, cette méthode donne des résultats cohérents, souvent recoupés par des travaux antérieurs. Est-ce à dire cependant que la méthode ne peut pas être utilisée pour des travaux d'analyse quantitative?

Pour répondre à la question il faut examiner comment les résultats sont obtenus.

J'ai déjà exposé comment, pour trouver la composition d'un mélange, on compare le flux φ diffusé par les n molécules du corps A du mélange contenu dans le tube au flux Φ diffusé par les N molécules de A contenus dans le même tube $>$ et ce pour des temps de pose égaux.

Ce que l'on mesure c'est $\frac{n}{N} = \frac{\varphi}{\Phi} = f$.

Soit φ_0 le plus diffusé par une seule molécule.

On aura donc $\Phi = \varphi_0 N$ et de même $\varphi = \varphi_0 n$.

L'erreur sur φ entraîne une erreur sur φ_0 .

$$d\varphi = n d\varphi_0$$

$$\text{Or on a : } \frac{df}{f} = \frac{d\varphi}{\varphi} = \frac{n d\varphi_0}{\varphi_0 n} = \frac{d\varphi_0}{\varphi_0}$$

$$\text{et } d\varphi = f \frac{d\varphi_0}{\varphi_0}$$

Supposons un flux de 90 pour $f = 0,5$, soit $d\varphi_0 = 10$.

$$d\varphi = 0,5 \frac{10}{100} = 0,05 = 5 \text{ 0/0}$$

valeur qui, dans bien des cas, est encore acceptable.

(1) DUPONT, *Ann. ch.*, 1924, p. 228. — (2) BAUD, *C. R.*, t. 157, p. 849. — (3) DOLEZALEK, *Z. phys. ch.*, t. 84, p. 727. — (4) DOLEZALEK, *loc. cit.* — (5) ROSANOFF et EASLY, *J. A. C. S.* 1909, 31, 953. — (6) TSAKALOTOS et GUYE, *J. Ch. phys.*, 1910, 8, 430.

(Laboratoire de Chimie
de l'École Normale Supérieure.)

N° 138. — Éphédrines et isoéphédrines;

par M. E. FOURNEAU et M^{lle} GERMAINE BENOIT (14.5.45).

La question des diastéréoisomères de l'éphédrine $C_8H_9-CHOH-CH(NHCH_3)CH_3$, et de l'isoéphédrine $C_8H_9-CH(NH-CH_3)CHOH-CH_3$, a donné lieu à de nombreux travaux qui n'ont pas encore permis de résoudre le problème de leur structure spatiale et de prévoir les conditions de leur formation à partir des oxydes de phénylpropylène diastéréoisomères. Le premier essai de synthèse de l'éphédrine qui a été effectué par l'un de nous, en (1904) (1), en traitant par la méthylamine soit le phényl-1 iodo-2 propanol, soit l'époxyde correspondant, a conduit à une base

qui a été identifiée plus tard avec celle préparée par Emde (2) en réduisant la méthylaminobenzylméthylcétone; c'est donc une isoéphédrine. Cependant les résultats publiés dans la littérature sur cette isoéphédrine sont assez contradictoires et de plus, jusqu'ici, on n'a encore décrit que trois seulement des quatre diastéréoisomères théoriquement possibles (*).

D'autre part, l'action de la méthylamine sur le phényl-1 époxy-1.2 propane (oxyde de phénylpropylène) ne fournit pas exclusivement l'isoéphédrine puisque dans notre laboratoire Y. Dunant a trouvé dans les produits de la réaction non seulement cette base mais aussi de la pseudoéphédrine (travail inédit).

Il y avait donc lieu de reprendre l'étude de cette réaction afin de rechercher si, à côté des bases isolées jusqu'ici : isophédrine et pseudoéphédrine, il ne se forme pas également leurs diastéréoisomères, l'éphédrine et la pseudoisophédrine.

Nous avons tout d'abord effectué nos recherches avec l'oxyde de phénylpropylène que l'on obtient par l'oxydation perbenzolaïque du phénylpropylène (5) provenant lui-même de la déshydratation catalytique du phényl-1 propanol-1 et nous avons constaté que cet époxyde est un mélange de deux isomères *cis* et *trans* qu'on ne parvient pas à séparer par distillation mais que l'action de la méthylamine permet de mettre en évidence : l'un d'eux, probablement le *trans* (**) étant nettement prépondérant. On conçoit en effet, que l'oxygène époxydique de chacun de ces isomères puisse s'ouvrir de deux manières par la méthylamine : soit près du méthyle, soit près du phényle. Au premier mode de rupture correspondent l'éphédrine et la pseudoéphédrine; au second, l'isoéphédrine et la pseudoisophédrine. Nous sommes précisément parvenus à montrer que l'on obtient simultanément au moins trois bases sur les quatre possibles, en proportion, il est vrai, très différentes; l'isoéphédrine domine nettement et on peut en évaluer la quantité à environ 65 0/0 du total. Viennent ensuite l'éphédrine, puis la pseudoéphédrine. Quant à l'isopseudoéphédrine, si elle se fait, c'est en si petite quantité que nous ne pouvons affirmer qu'elle se trouve dans ce mélange.

On peut donc formuler d'une manière certaine les deux conclusions suivantes :

1° Celui des époxydes donnant à la fois l'isoéphédrine et l'éphédrine forme la majeure partie du mélange;

2° Chacun des deux époxydes *cis* et *trans* s'ouvre d'une manière différente sous l'action de la méthylamine, l'un plus aisément vers le phényle puisque l'isoéphédrine est la base la plus abondante, l'autre au contraire presque, sinon exclusivement, vers le méthyle.

Quant à savoir quel est l'époxyde *cis* et quel est l'époxyde *trans*, nous ne pouvons pas encore le décider, pas plus qu'on ne sait si l'éphédrine est *cis* ou *trans*. Aussi ne peut-on que faire des suppositions, comme nous l'avons fait plus haut (note 2). Toutefois, nous allons voir qu'on peut essayer de résoudre la question, en recourant aux époxydes purs qu'on peut obtenir à partir de l'éphédrine et de la pseudoéphédrine, puis en les transformant suivant la technique donnée par Rabe (7) en hydrates d'ammonium quaternaire que finalement on distille.

L'éphédrine gauche a été ainsi transformée en méthyléphédrine dont l'iodométhylate donne avec HOAg l'hydrate d'ammonium quaternaire; la distillation de ce dernier a fourni un époxyde ($E_{b_{100}} = 112^{\circ}\text{--}115^{\circ}$) qui est dextrogyre $[\alpha]_D^{20} = +73^{\circ}$ comme l'avait déjà signalé Rabe (7) ($[\alpha]_D^{16} = +65,84$ E = 204°). Par chauffage de cet époxyde avec la méthylamine en solution benzénique on obtient une base ($E_{b_{100}} = 135^{\circ}\text{--}136^{\circ}$) qu'on transforme en chlorhydrate; par cristallisation en milieux aqueux, on sépare le chlorhydrate d'éphédrine gauche et, comme produit prédominant, un sel dextrogyre qui est le chlorhydrate d'isoéphédrine droit que nous avons vainement essayé d'obtenir par dédoublement du racémique. La rupture de l'oxygène époxydique s'est donc produite en majeure partie du côté phényle.

De même l'oxyde de phénylpropylène lévogyre que nous avons préparé à partir de l'éphédrine droite nous a donné à côté de cette dernière base, l'isoéphédrine gauche qui est prépondérante. Il y a donc eu également rupture prédominante du côté du phényl. Enfin, la même opération, effectuée sur la pseudoéphédrine racémique, a conduit exclusivement à la pseudoéphédrine, c'est-à-dire qu'il y a

(*) E. FOURNEAU (1) donne les constantes suivantes : la base bout à $155^{\circ}\text{--}156^{\circ}$ sous 31 mm et fond à 60° ; le chlorhydrate fond à 178° . E. FOURNEAU et J. PUYAL (3) : F. 60° , chlorhydrate F. $178^{\circ}\text{--}180^{\circ}$; après recristallisation : F. 190° . E. FOURNEAU et C. TORRES (4) : F. 60° ; chlorhydrate F. 190° . EMDE et RUNNE (2) décrivent la base comme un liquide huileux et le chlorhydrate comme fondant à $191^{\circ}\text{--}193^{\circ}$. S'il y a identité pour le point de fusion des bases, celui des chlorhydrates présente des écarts dénotant un mélange.

(**) On peut admettre que le phénylpropylène qu'on a soumis à l'oxydation perbenzolaïque est lui-même un mélange dans lequel le *cis* serait prépondérant. On sait que la déshydratation du diphenyl-1.2 éthanol fournit exclusivement le stilbène (*cis*) et celle du diphenyl-2.3 butanol-2 un mélange de *cis* et de *trans* (6) avec prédominance (75 0/0) de l'un d'eux (probablement le *cis*). Dès lors l'époxyde formé à partir de ce mélange serait surtout constitué par le *trans*.

eu rupture de l'oxygène époxydique, non plus du côté du phényle, mais du côté du méthyle (*).

Les résultats que nous venons de mentionner conduisent aux conclusions suivantes :

1° Les deux oxydes de phénylpropylène formés à partir des éphédriines gauche et droite ont un pouvoir rotatoire inverse de celui de la base primitive (**);

2° Les époxydes diastéréoisomères provenant, soit de l'éphédrine gauche et droite, soit de la *d,l*-pseudoéphédrine ne se comportent pas (***) de la même façon vis-à-vis de la méthylamine; les premiers fixent le groupe méthylaminé aussi bien près du CH_2 que du C_6H_5 , mais surtout près de ce dernier, alors que l'autre le fixe près du CH_2 . Cette conclusion confirme celle qui a été énoncée plus haut avec le mélange de ces mêmes époxydes racémiques;

3° Dans la fixation de NHCH_3 sur le carbone voisin du phényle il n'y a pas épimérisation puisque l'isoéphédrine obtenue à partir de l'époxyde dextrogyre est elle-même dextrogyre alors qu'il y a épimérisation lorsque cette fixation se fait sur le carbone voisin du méthyle. Ainsi la désamination de l'éphédrine en époxyde s'accompagne d'épimérisation et en retour le passage de l'époxyde à l'éphédrine comporte également une épimérisation, si bien que partant de la *l*-éphédrine on revient à la même *l*-éphédrine. Il en est de même pour la *d*-éphédrine.

Avant d'aborder la partie expérimentale de ce travail nous exposerons brièvement les deux échecs que nous avons subis, soit dans nos tentatives d'isomérisation de l'isoéphédrine en son diastéréoisomère la pseudoisoéphédrine, soit dans nos essais de dédoublement de l'isoéphédrine.

Essai d'isomérisation de l'isoéphédrine en pseudo-isoéphédrine. — N'ayant pu isoler l'isopseudoéphédrine des eaux-mères réunies de nombreuses opérations, nous avons essayé, pour la préparer, les deux méthodes employées pour transformer l'éphédrine en pseudoéphédrine :

a) Chauffage avec ClH à 150° ;

b) Emploi de l'anhydride acétique (9) (10) (11). Dans les deux cas nous avons récupéré de l'isoéphédrine.

L'acétylation par 4 heures de chauffage avec 10 fois la quantité d'anhydride acétique, permet d'obtenir un dérivé acétylé dont le chlorhydrate fond à 176° (9). La désacétylation par les acides minéraux dilués conduit au produit primitif : isoéphédrine (F. 60° , chlorhydrate F. 190°). Un essai d'isomérisation par l'acide chlorhydrique concentré a aussi été infructueux. Après 15 heures de chauffage en tube scellé à 150° , le chlorhydrate obtenu, recristallisé dans l'alcool fond à 188° et, mélangé avec le chlorhydrate d'isoéphédrine de F. 190° , fond à 189° .

Signalons du reste que si l'on peut à volonté obtenir l'éphédrine ou la pseudoéphédrine à partir de l'aminoacétone correspondante simplement en opérant l'hydrogénation de la fonction cétonique, tantôt par l'hydrogène en présence d'un catalyseur (obtention d'éphédrine), tantôt par l'amalgame de sodium (pseudoéphédrine) (12), on n'observe rien de pareil dans la préparation de l'isoéphédrine; quelque soit le procédé de réduction employé on retrouve toujours l'isoéphédrine sans pseudoisoéphédrine sauf peut-être à l'état de traces.

Essai de dédoublement de l'isoéphédrine. — Ni par l'acide tartrique, ni par l'acide phénylméthylglycine arsinique qui dédouble si facilement l'éphédrine (13) nous n'avons réussi à séparer les deux isomères de l'isoéphédrine. Les sels de l'acide phénylméthylglycine arsinique cristallisent admirablement, mais la base que l'on en retire est inactive; c'est la raison pour laquelle nous avons dû partir de l'éphédrine droite et de l'éphédrine gauche pour obtenir les isoéphédriines correspondantes.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Préparation de l'isoéphédrine racémique.

Le phénylpropylène $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ est transformé en époxyde au moyen de l'acide perbenzolique (5). Le phényl époxy-1.2 propane, chauffé en tube scellé avec la méthylamine, donne un mélange d'aminoalcool (Eb. = 135°) dont par cristallisation dans l'éther de pétrole ou l'hexane on retire l'isoéphédrine F. 59° - 60° . Le chlorhydrate, préparé à partir de cette base cristallisée, fond à 190° .

(*) Nous n'avons pas pu retirer des eaux mères de cette opération assez de pseudo-isoéphédrine pour l'identifier sûrement. Elle se fait dans tous les cas en quantités minimales.

(**) RABE avait déjà fait cette constatation pour l'éphédrine gauche.

(***) TIFENEAU (8) a montré que, non seulement dans certains cas l'action des magnésiens sur les chlorocétones peut donner les deux chlorhydrines *cis* et *trans* avec prédominance de l'une d'elles, mais que chacun des diastères isomères se comporte d'une manière différente par déshalogénéation. C'est ainsi que la chlorhydrine *trans* obtenue en partant de la chlorocyclohexanone conduit à un acidecyclopentane par raccourcissement du cycle, tandis que la *cis* conduit à une alcoylcyclopentane.

191° (2). Picrate 146°. Mais, si au lieu de recristalliser la base distillée on en fait directement le chlorhydrate, ou bien si on prépare le chlorhydrate en partant des eaux-mères, le sel qu'on obtient fond à 175°. Des cristallisations successives dans divers solvants font monter le point de fusion à 178°-180°, mais jamais au-delà. Cependant la solution aqueuse de ce chlorhydrate alcalinisée par la soude donne une base qui, reprise par un peu d'hexane, cristallise en partie et fond à 63°. Une deuxième cristallisation élève le point de fusion à 71°-72°. Le mélange de cette base, fondant à 72°, avec l'éphédrine fond à 73°. Son chlorhydrate fond d'emblée à 190° : c'est donc l'éphédrine. D'ailleurs le mélange du chlorhydrate de F. 178° et du chlorhydrate d'éphédrine de F. 190°, fond à 181°, ce qui prouve que le chlorhydrate fondant à 178° renferme une forte proportion d'éphédrine racémique.

Les eaux-mères de cristallisation du chlorhydrate fondant à 178° ont été réunies, évaporées, puis, traitées par la soude pour mettre la base en liberté. Cette base distillée à 130° sous 16 mm. Additionnée d'éther de pétrole elle abandonne des cristaux qui, recristallisés dans l'éther, fondent à 116°; c'est la pseudo-éphédrine. Picrate 192°.

En somme, toutes ces bases s'entraînent mutuellement dans les solutions dans l'éther de pétrole ou dans l'hexane et leurs chlorhydrates font de même dans l'alcool et dans l'eau, et ce n'est que lorsqu'une d'elles domine nettement qu'elle se sépare à l'état pur (*).

Cependant les eaux-mères de cristallisation du chlorhydrate fondant à 178° laissent déposer lentement de très belles aiguilles fondant à 179° qui, recristallisées dans l'eau, fondent à 182°. Mélangées avec les chlorhydrates d'isoéphédrine et d'éphédrine, elles abaissent leur point de fusion, et on peut se demander si elles ne renferment pas le quatrième stéréoisomère, mais en si petite quantité qu'il est impossible de l'isoler.

Préparation des deux isomères optiques de l'isoéphédrine.

Comme nous l'avons dit nos essais de dédoublement de l'isoéphédrine par l'acide tartrique n'ont pas donné de résultat. Les sels de l'acide tartrique droit et de l'isoéphédrine étant très solubles n'ont pas cristallisé, même en solution très concentrée. Nous avons alors essayé d'employer l'acide phénylméthylglycinamide arsinique gauche. Nous avons suivi les conditions employées par Nicolitch (13) pour dédoubler l'éphédrine. 4,95 g d'isoéphédrine et de 8,64 g de *l*-N-méthyltryparsamide sont dissous dans 80 cm³ d'eau. On chauffe jusqu'à l'ébullition. Tout se dissout. On filtre avec du noir et on abandonne à la température ordinaire pendant 24 heures. Rien ne cristallise. On porte alors à la glacière, mais il faut concentrer à 60 cm³ pour pouvoir isoler 6,75 g de beaux cristaux. Par dissolution de ceux-ci dans l'eau, et acidification par ClH, on récupère l'acide arsenical gauche dont on est parti, et il reste une solution de chlorhydrate d'isoéphédrine $\alpha = 0$.

L'isoéphédrine ainsi obtenue est inactive, le dédoublement ne s'est pas fait, par suite de la solubilité identique des deux sels. Nous avons donc pensé obtenir les isoéphédrines actives par un procédé détourné.

Partant de la *l*-éphédrine, nous avons préparé l'iodométhylate correspondant par action de l'iodure de méthyle en opérant dans l'alcool méthylique et en présence de méthylate de sodium (7). L'iodométhylate cristallise facilement. On obtient l'hydrate d'ammonium quaternaire en agitant la solution aqueuse de l'iodométhylate avec de l'hydrate d'argent fraîchement préparé à partir de nitrate d'argent et de lessive de soude et lavé par décantations successives jusqu'à ce que les eaux de lavage ne soient plus alcalines. L'iodure d'argent est essoré et lavé à l'eau.

La solution aqueuse de l'hydrate d'ammonium quaternaire est évaporée à sec dans le vide sur le bain-marie. On recommence plusieurs fois cette opération. Le produit de cet entraînement renferme une huile qu'on extrait à l'éther. Après séchage sur sulfate de soude la solution étherée est évaporée et le résidu est distillé dans le vide; on obtient à partir de 74 g d'iodométhylate, 25 g de phényl-1 méthyl-2 époxyéthane distillant de 112°-115° sous 45 mm, et 7 g d'un produit passant entre 140°-145° sous 30 mm. L'oxyde d'éthylène ainsi isolé est dextrogyre ($[\alpha]_D^{20} = +73,3$ (alcool)). Le produit de queue cristallise et fond à 56°-57°. C'est le phényl-1 propanediol-1.2. Il est lévogyre ($[\alpha]_D = -18^\circ$).

Le phényl-1 époxy-1.2-propane, dextrogyre, chauffé en tube scellé avec une solution benzénique de monométhylamine, donne un mélange de bases qui bout à 133°-136° sous 15 mm. Rendement 75 0/0. Ce mélange ne cristallise tout d'abord

(*) Ainsi E. FOURNEAU, au cours du premier essai de synthèse de l'éphédrine, avait bien obtenu cette base, et même la pseudoéphédrine, mais comme on ne connaissait pas à ce moment-là les propriétés de ces deux dernières bases sous leur forme racémique, il avait admis que l'isoéphédrine obtenue par lui pouvait être l'éphédrine racémique; comme l'isoéphédrine cristallise admirablement, il pouvait penser que la réaction donnait seulement cette base.

ni dans l'éther de pétrole, ni dans l'hexane. La solution aqueuse chlorhydrique laisse déposer des cristaux fondant à 215° et de pouvoir rotatoire de -37° : c'est le chlorhydrate de l'éphédrine gauche dont on peut alors retirer l'éphédrine gauche cristallisée. Par évaporation à sec des eaux-mères et recristallisation du résidu dans l'alcool absolu on obtient un chlorhydrate très faiblement lévogyre. Enfin les eaux-mères alcooliques additionnées d'éther laissent cristalliser un sel dextrogyre $[\alpha]_D^{20} = +27^{\circ},5$. Par recristallisation dans l'alcool le pouvoir rotatoire monte à $+32^{\circ},5$. Une deuxième recristallisation permet d'atteindre $+36^{\circ}$. Ce sel est le chlorhydrate de l'isoéphédrine dextrogyre F. 169° . La base mise en liberté à partir de ce chlorhydrate est solide; recristallisée dans l'hexane elle fond à 51° - 52° et son picrate à 140° .

En opérant dans les mêmes conditions avec la d-éphédrine nous avons préparé un iodométhylate de $[\alpha]_D^{20} + 46^{\circ},6$ qui, transformé en hydrate d'ammonium quaternaire conduit à un oxyde d'éthylène lévogyre $[\alpha]_D^{20} = -124^{\circ},2$ (benzène) = $[\alpha]_D^{20} = -116^{\circ}$ (sans solvant).

31 g de d-éphédrine donnent 10,2 g de phényl-1 méthyl-2 époxyéthane lévogyre. Cet oxyde d'éthylène, chauffé en tube scellé avec une solution benzénique de monométhylamine permet d'obtenir 8,5 g d'un aminoalcool passant de 140° - 145° sous 25 mm. Cette base traitée par l'acide chlorhydrique fournit un chlorhydrate qui, recristallisé dans l'alcool, possède un pouvoir rotatoire: $[\alpha] = -15^{\circ}$. Les eaux-mères évaporées donnent un produit inactif $[\alpha] = 0$.

Le produit lévogyre est recristallisé plusieurs fois dans l'alcool absolu. On sépare d'abord un chlorhydrate dextrogyre F. 213° $[\alpha]_D = +30^{\circ}$. C'est celui de l'éphédrine droite. Puis un chlorhydrate plus soluble et lévogyre $\alpha = -31^{\circ}$. Par recristallisation dans l'alcool absolu on obtient finalement un chlorhydrate fondant à 167° - 168° $[\alpha]_D^{20} = -36^{\circ}$; c'est celui de l'isoéphédrine lévogyre.

(1) E. FOURNEAU, *J. Pharm. et Chim.*, 1904, 20, 481. — (2) EMDE et RUNNE, *Arch. Pharm.*, 1911, 249, 360-371. — (3) E. FOURNEAU et J. PUYAL, *Annales Soc. Esp. Fis. y Quim.*, 1922, 20, 394. — (4) E. FOURNEAU et C. TORRÈS, *Bull. Soc. Chim.*, 1925, 37, 1112. — (5) *Organic Syntheses*, vol. 1, p. 422. — (6) RAMART-LUCAS et SALMON-LEOAGNEUR, *Bull. Soc. Chim.*, 1929, 45, 728. — (7) RABE, *Ber.*, 1911, 44, 825. — (8) TIFFENEAU, TCHOUBAR et LE TELLIER, *C. R. Ac. Sc.*, 1943, 215, 856. — (9) E. FOURNEAU et KANAO, *Bull. Soc. Chim.*, 1924, 35, 614. — (10) CALLIES, Thèse Marburg, 1912, *Apoth. Ztg.*, 1910, 25, 677. — (11) LEGERLOTZ, D. R. P. 585.164, C 1933, 11, 3759. — (12) EBERHARD, *Arch. Pharmaz.*, 1915, 253, 62; 1920, 253, 97. — (13) E. FOURNEAU et V. NICOLITCH, *Bull. Soc. Chim.*, 1929, 45, 728.

Laboratoire de Chimie thérapeutique.
Institut Pasteur.)

N° 139. — Note de laboratoire. Sur la récupération de l'argent à partir de divers précipités; par MM. André CHRÉTIEN et Yves LONGI (14.5.45).

Les circonstances actuelles accentuent l'intérêt du traitement des résidus de laboratoire pour récupérer les éléments devenus rares.

Parmi ceux-là les précipités de sels d'argent (halogénures-sulfocyanure-chromate) qui interviennent si fréquemment sont spécialement en cause.

La méthode utilisée habituellement, qui remonte au moins au début du siècle précédent, réduit le chlorure d'argent par un mélange de charbon et de craie. Elle est pénible, nécessitant une température avoisinant 1200° ; aussi est-il recommandé depuis longtemps d'utiliser un four Perrot.

Un autre procédé, plus récent, comporte une fusion alcaline au carbonate.

Remarquons, si l'on veut opérer par voie sèche, qu'il y aurait intérêt à faire la réduction du chlorure par l'hydrogène; la réaction est en effet rapidement complète avant 600° (Journiaux) (1).

On a proposé d'opérer par voie humide: réduction du chlorure par le formol en milieu alcalin. Mais l'argent précipite dans un état de grande division et sa séparation est difficile par les moyens courants.

Cette note a pour objet de signaler que le passage par le sulfure S_{Ag} donne un moyen remarquablement simple et des plus commodes avec possibilité d'obtenir à volonté du nitrate d'argent cristallisé ou de l'argent compact, l'un et l'autre très purs.

Le sulfure d'argent S_{Ag} a un produit de solubilité des plus petits: $(Ag^+)_{\cdot}(S^{2-}) = 10^{-44}$. Seul est réellement inférieur à celui-là le produit de solubilité du sulfure de bismuth S_{Bi} : $(Bi^{+++})_{\cdot}(S^{2-}) = 10^{-41}$.

Le produit de solubilité du sulfure d'argent est bien inférieur à celui de l'iodure $(Ag^+)_{\cdot}(I^-) = 10^{-16}$, du bromure $(Ag^+)_{\cdot}(Br^-) = 10^{-13}$, du chlorure $(Ag^+)_{\cdot}(Cl^-) = 10^{-10}$, du sulfocyanure $(Ag^+)_{\cdot}(SCN^-) = 10^{-12}$, du chromate $(Ag^+)_{\cdot}(CrO_4^{2-}) = 10^{-13}$ (Charlot) (2).

Par salte, un sel d'argent précipité quelconque se transforme en un précipité de sulfure d'argent par addition de sulfure de sodium au sein de l'eau. Il suffit d'agiter à la température ordinaire pour avoir une transformation rapidement complète.

Le précipité de sulfure d'argent qui est très dense (la densité varie de 7,044 à 7,385 suivant la forme cristalline) et en grains relativement gros se rassemble vite; la solution mère décantée est remplacée par de l'eau pour lavage.

Le passage du sulfure à l'azotate d'argent se fait par l'acide azotique à 40 0/0 au voisinage de 100°. La dissolution est facile. Du soufre se sépare en petite quantité. Après filtration, la solution est concentrée à l'ébullition jusqu'à commencement de cristallisation puis amenée à 0°. Le nitrate d'argent recueilli est purifié par recristallisation dans l'eau pour éliminer l'acide azotique subsistant.

Du sulfate d'argent se forme lors de la dissolution du sulfure, en quantité croissante avec la concentration de l'acide. En limitant celle-ci à 40 0/0 on réduit à peu de chose la quantité de sulfate formée; le sulfate reste pratiquement insoluble en présence de nitrate d'argent.

On passe plus facilement encore du sulfure d'argent précipité à l'argent métallique. Un grillage suffit. Le plus simple est de chauffer au bec Meker dans l'air.

Il reste un globule d'argent de haute pureté; on arrive à 99,95 Ag 0/0 sans précaution spéciale. Le sulfate est évité totalement si l'argent est fondu.

Cette manière de procéder est particulièrement recommandable.

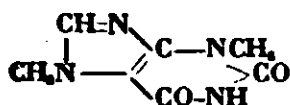
C'est d'ailleurs un moyen simple et rapide pour obtenir de l'argent pur au laboratoire, préférable même à la pyrolyse du nitrate.

(1) JOUNIAUX, C. R., 1899, 129, 883; 1901, 132, 1270. — (2) G. CHARLOT, *Nouvelle méthode d'analyse qualitative*, Masson, Paris, 1942.

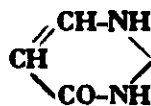
N° 140. — Hydroxy-5 hydouraciles substitués; par MM. J. P. FOURNEAU et R. MARÉCHAL (14.5.45).

On a préparé quelques homologues de l'hydroxy-5 hydrothymine en vue d'étudier leurs propriétés diurétiques. La méthode employée, qui donne de très bons rendements dans le cas de l'hydroxy-5 hydrothymine, se montre beaucoup moins satisfaisante lorsqu'on passe aux homologues supérieurs.

On sait que la molécule de la xanthine, dont les dérivés N.N'-diméthylés (théobromine, théophylline, paraxanthine) sont parmi les diurétiques les plus puissants que l'on connaisse, est formée de deux hétérocycles accolés, l'imidazole et l'uracile:

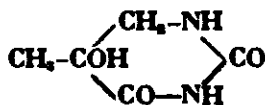


Théobromine



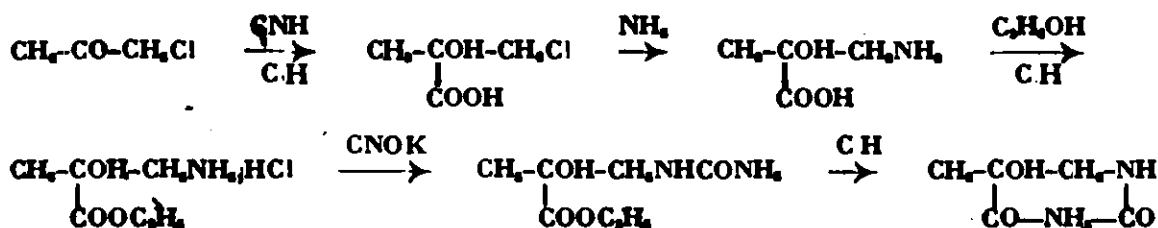
Uracile

Or, cette action diurétique se retrouve dans certains dérivés de l'uracile lui-même, ainsi dans la thymine ou méthyl-5 uracile, comme cela a été signalé par Levene (1). Mais, c'est surtout l'hydroxy-6 hydrothymine, substance décrite pour la première



fois par E. Fourneau (2) en 1909, qui possède le plus nettement ces propriétés remarquablement pures de toute autre action pharmacodynamique. Ce composé est très peu toxique, mais, il est vrai, peu actif. Il était donc intéressant d'en préparer des homologues, sans parler de l'intérêt chimique que présente cette série à peine étudiée jusqu'à présent: en effet, les seuls hydroxy-5 hydouraciles qui aient été décrits sont le terme non substitué, préparé (en très petite quantité et sans grande certitude sur son identité) par E. Fischer et Roeder (3) par l'action de l'hydrate de plomb sur le bromo-5 hydouracile, le dérivé 5-méthylé de E. Fourneau et le composé 4.4-diméthylé, obtenu par Schickh (4) par condensation du 4.4-diméthylglycidate d'éthyle avec l'urée.

E. Fourneau part de la chloracétone qui, après traitement par l'acide cyanhydrique et saponification de la cyanhydrine formée, fournit l'acide β -chloro α -hydroxyisobutyrique; celui-ci est transformé par NH_3 en acide oxyaminé (α -méthylisoserine), dont l'ester éthylique réagit avec l'acide cyanique en donnant l'uréidoester; enfin, par ébullition avec ClH concentré, la molécule se ferme sur elle-même et l'on obtient l'hydroxy-5 hydrothymine.

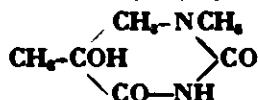


Toutes ces réactions successives se font avec d'excellents rendements et sans la moindre difficulté. Il n'en est plus de même lorsqu'on passe aux homologues supérieurs de la chloracétone. Tout d'abord la chloruration des cétones dissymétriques fournit deux isomères difficiles à séparer; puis l'action de l'acide cyanhydrique ne donne pas toujours de cyanhydrines distillables car celles-ci se dissocient facilement en perdant CNH. La saponification de ces cyanhydrines par ClH ne s'effectue pas non plus régulièrement et l'on récupère souvent, soit la chlorocétone, soit la cyanhydrine. Enfin, la condensation de l'acide-alcool chloré avec l'ammoniaque et les réactions ultérieures conduisant aux hydroxy-5-hydrouraciles substitués ne donnent, elles aussi, que de très mauvais rendements. Nous avons néanmoins jugé utile de publier nos essais, non seulement pour éviter ces déconvenues à nos collègues, mais aussi dans l'espoir que d'autres chimistes reprendront cette étude avec des moyens différents et obtiendront de meilleurs résultats que nous.

Notre travail comprend trois parties: nous avons tout d'abord préparé quelques dérivés de l'hydroxy-5 hydrothymine substitués à l'azote en position 3, en remplaçant dans la synthèse de ce composé l'ammoniaque par diverses amines primaires (méthylamine, éthylamine, aminoéthanol). Puis — et ce fut la partie principale, mais la plus décevante, de nos recherches — nous avons remplacé dans cette même préparation la chloracétone par des chlorocétones de poids moléculaire plus élevé (α -calorobutanones, α -chlorodiéthylcétone, α -chlorocyclohexanone). Enfin, nous avons obtenu le phényl-4 hydroxy-5 hydrouracile par l'action de l'acide cyanique, puis de l'acide chlorhydrique, sur l'ester éthylique de la β -phénylisosérine $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHNH}_2\text{-CHOH-COOH}$, préparée elle-même à partir de l'ester phénylglycidique et de l'ammoniaque (au sujet de la β -phénylisosérine et de ses dérivés, voir la thèse de Billeter (5)).

I

Diméthyl-3.5 hydroxy-5 hydrouracile (méthyl-3 hydroxy-5 hydrothymine).

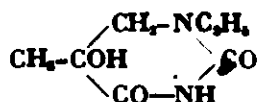


Nous avons traité l'acide β -chloro α -hydroxyisobutyrique par 3 molécules de monométhylamine en solution benzénique en tube scellé à 115° pendant 12 heures. Après avoir chassé dans le vide le benzène et la méthylamine en excès, nous avons soumis l'aminoacide-alcool brut obtenu à la même série de réactions qui permet de préparer l'hydroxy-5 hydrothymine (2). Après recristallisation dans l'alcool absolu, le produit final forme des cristaux blancs fondant à 156°.

Analyse :

N Trouvé 17,58 17,66 Calculé 17,71 pour $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$.

Ethyl-3 méthyl-5 hydroxy-5 hydrouracile (éthyl-3 hydroxy-5 hydrothymine).

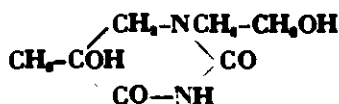


Ce composé se prépare de la même façon que le précédent en remplaçant la méthylamine par l'éthylamine. Il fond à 152° après recristallisation dans l'alcool absolu.

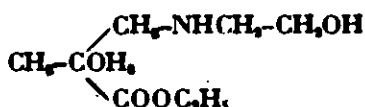
Analyse :

N Trouvé 16,34 16,26 Calculé 16,27 pour $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$.

(β -Hydroxyéthyl)-3 méthyl-5 hydroxy-5 hydrouracile ([β -hydroxyéthyl]-3 hydroxy-5 hydrothymine).

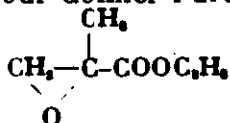


Nous avons préparé ce composé par l'intermédiaire de l'ester aminé qui peut



s'obtenir de différentes manières : l'aminoéthanol, condensé avec l' α -méthylglycidate d'éthyle ou avec l'acide β -chloro α -hydroxyisobutyrique, fournit l'acide β -(β '-hydroxyéthylamino) α -hydroxyisobutyrique que l'on estérifie ensuite; ou bien on fait réagir directement l'aminoéthanol avec le chlorohydroxyisobutyrate d'éthyle en présence d'éthylate de sodium. Ces diverses réactions s'effectuent d'ailleurs avec des rendements également médiocres. L'action du cyanate de potassium sur le chlorhydrate de l'aminoester précédent donne directement l'hydroxyéthyl-3 hydroxy-5 hydrothymine sans que l'on puisse observer la formation intermédiaire de l'uréidoester, alors qu'au contraire l'action de l'acide chlorhydrique à l'ébullition ouvre la molécule pour donner l'uréidoacide.

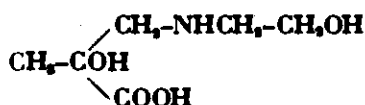
1° L' α -méthylglycidate d'éthyle



s'obtient avec un

rendement de 50 0/0 en traitant rapidement 1 molécule d'ester β -chloro α -hydroxyisobutyrique en solution éthéro-alcoolique par 1 molécule de potasse en solution alcoolique, à froid et en agitant. On filtre ensuite le ClK, on chasse les solvants, puis on reprend par l'éther; la solution étherée est lavée rapidement à l'eau, puis séchée et évaporée. L'ester α -méthylglycidique bout à 68° sous 18 mm.

13 g de cet ester sont mélangés avec 6,5 g d'aminoéthanol; on ajoute 11 gouttes d'eau distillée: le mélange s'échauffe et se colore un peu, puis se prend en masse en refroidissant. Après quelques jours on redissout les cristaux dans l'alcool dilué bouillant et on laisse cristalliser. On recueille 5 g de petites aiguilles blanches, très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool absolu et les solvants organiques et fondant à 218°, qui constituent l'aminoacide:



Analyse :

N Trouvé 8,584 8,565 Calculé 8,585 pour $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$.

On le transforme en chlorhydrate de l'aminoester en le faisant bouillir à reflux pendant 3 heures avec 6 à 7 volumes d'alcool chlorhydrique. On évapore ensuite sous pression réduite à siccité. Nous n'avons pu réussir à amener ce sel à cristallisation. L'aminoester libre se décompose à la distillation.

2° Un mélange de 14 g d'aminoéthanol et de 14 g d'acide chlorohydroxyisobutyrique est dissous dans 60 cm³ d'alcool absolu et porté à l'ébullition à reflux pendant 8 heures. Après refroidissement on recueille les cristaux qu'on lave à l'alcool (5 g).

L'estérification s'effectue comme précédemment.

3° Une solution de 17 g de chlorohydroxyisobutyrate d'éthyle et de 6,5 g d'aminoéthanol dans 20 cm³ d'alcool absolu est additionnée en agitant de 2,5 g de sodium dissous dans 50 cm³ d'alcool absolu. On fait ensuite bouillir à reflux pendant 1/2 heure. Le ClNa est filtré, puis on fait passer dans le filtrat un léger excès d'acide chlorhydrique gazeux anhydre (5 à 6 g) et on évapore à sec dans le vide.

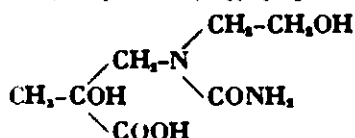
Le chlorhydrate du β -(β '-hydroxyéthylamino) α -hydroxyisobutyrate d'éthyle brut, obtenu par l'une des trois méthodes précédentes, est dissous dans 15 cm³ d'eau distillée. On ajoute à cette solution 8,5 g de cyanate de potassium et on laisse 24 heures au repos. Le mélange reste limpide. On évapore à sec dans le vide et le résidu est repris par un petit volume d'alcool absolu. Le ClK est séparé par filtration et lavé plusieurs fois avec ce solvant. Dans la solution alcoolique se déposent peu à peu des cristaux que l'on recueille et que l'on recristallise dans l'alcool absolu. F. 173° (4 g). C'est la β -hydroxyéthyl-3 hydroxy-5 hydrothymine.

Analyse :

N Trouvé 14,69 Calculé 14,89 pour $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$.

Nous n'avons pu isoler aucun produit défini des eaux-mères. Par contre, dans une opération au cours de laquelle nous avons traité le produit brut de la réaction par 30 cm³ d'acide chlorhydrique concentré pendant 2 heures à l'ébullition, nous avons pu séparer à la fois le produit fermé fondant à 173°, qui est tout à fait insoluble dans le benzène bouillant, et l'uréidoacide ouvert, qui est soluble dans ce solvant et cristallise dans son sein en beaux cristaux fondant à 117°.

Analyse :
N Trouvé 13,57 Calculé 13,59 pour $C_7H_{11}O_4N$, ou



II

Nous avons suivi pour la synthèse des homologues supérieurs de l'hydroxy-5 hydrothymine la méthode indiquée par E. Fourneau. Les chlorocétones ont été préparées par le procédé classique de Kling (6), appliqué par Bouveault et Chéreau (7) à la cyclohexanone. Dans le cas des méthyl-alcoylcétones, on sépare par distillation fractionnée les deux isomères : la méthyl- α -chloroalcoylcétone est obtenue avec un rendement de 50 0/0 environ, et la chlorométhyl-alcoylcétone avec un rendement de 30 0/0. La chloruration des cétones symétriques fournit environ 85 0/0 d' α -chlorocétone; avec la cyclohexanone ce chiffre est abaissé à 50-60 0/0.

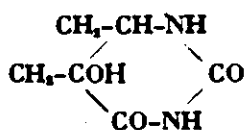
La chlorocétone (1 mol.) est mélangée dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux avec 1 molécule d'acide cyanhydrique en solution aqueuse. On ajoute quelques gouttes d'hélianthine, puis de l'ammoniaque concentrée en quantité juste suffisante pour revenir à la coloration jaune. Le mélange s'échauffe modérément. Après quelques heures de contact en agitant de temps en temps, on extrait l'huile à l'éther; la solution étherée est séchée sur SO_2Na_2 et évaporée. La cyanhydrine obtenue est distillée dans le vide, avec précaution, car ces cyanhydrines se dissocient très facilement en redonnant la chlorocétone primitive + CNH . Aussi est-il souvent préférable de les saponifier directement, sans les distiller.

La saponification s'effectue par contact à froid pendant 1 heure, puis ébullition pendant plusieurs heures avec 2-3 volumes d'acide chlorhydrique concentré. On extrait ensuite à l'éther. La solution étherée est épuisée par une solution de carbonate de sodium. La solution alcaline, après avoir été lavée à l'éther, est acidifiée et épuisée avec de l'éther. Par évaporation de la solution étherée préalablement séchée, on obtient l'acide-alcool chloré que l'on recristallise dans un solvant convenable.

Les rendements de cette saponification étant en général très mauvais, nous avons tenté de l'effectuer en tube scellé à 100° : on obtient alors surtout l'amide qui, après l'extraction à l'éther, reste dans la solution aqueuse chlorhydrique; celle-ci est concentrée à sec, et le résidu épuisé par l'alcool bouillant. L'amide cristallise par refroidissement dans les solutions alcooliques.

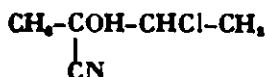
L'acide-alcool chloré est ensuite chauffé en tube scellé avec 4 volumes d'ammoniaque concentrée à 120° pendant une nuit. Nous n'avons pu isoler dans aucun cas l'acidoalcoylcétone à l'état pur. Nous l'avons estérifié directement de la façon suivante : on évapore la solution ammoniacale à sec, on reprend par l'alcool absolu contenant environ 10 0/0 de son poids de ClH anhydre et on fait bouillir à reflux pendant 4 heures. Par évaporation à sec, on obtient le chlorhydrate de l'hydroxy-aminoester, également incristallisable dans les cas que nous avons examinés, et que nous avons traité en conséquence directement par 1 molécule de cyanate de potassium en solution aqueuse concentrée. Après 24 heures de contact à froid, on sature par l'acide chlorhydrique gazeux et on fait bouillir à reflux pendant 3 heures. On chasse ensuite le ClH et l'eau sous pression réduite et on reprend par l'alcool absolu bouillant. La solution alcoolique, filtrée du chlorure de potassium, laisse alors déposer au bout d'un temps plus ou moins long l'hydroxyhydrouacile cherché.

Diméthyl-4.5 hydroxy-5 hydrouacile

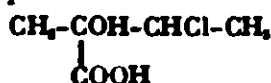


Chloro-3 butanone-2 $\text{CH}_3\text{-CO-CHCl-CH}_3$ (Kling (6)).
Eb. $45^\circ\text{-}48^\circ$ sous 45 mm.

Chloro-3 méthyl-2 butanol-2 nitrile



(Gaind (8); Justoni (9); Gerbaux (10); Jnoff (11)). Eb : $105^\circ\text{-}107^\circ$ sous 17 mm.

Chloro-3 méthyl-2 butanol-2 olque

[Mélikow (12); Mélikow et Petrenko-Kritschenko (13); Bloomfield, Farmer et Hose (14)].

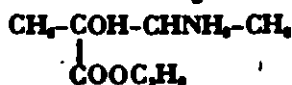
Cet acide se présente sous deux formes de points de fusion 75° et 92°, que nous n'avons pas essayé d'isoler; nous l'avons soumis directement à la suite de réaction indiquée ci-dessus. (Son amide, obtenu au cours d'un essai de saponification en tube scellé, fond à 137°.

Analyse :

N Trouvé 9,2 9,24 Calculé 9,24 pour $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{NCl}$.)

L'amino-3 méthyl-2 butanol-2 oate d'éthyle

bout à



108°-110° sous 17 mm. Il est préférable de ne pas l'isoler car il s'hydrolyse avec la plus grande facilité.

Le diméthyl-4.5-hydroxy-5 hydouracile, recristallisé plusieurs fois alternativement dans l'alcool et dans l'eau, fond à 238°. Les rendements sont insignifiants.

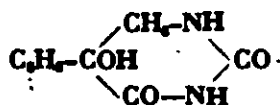
Analyse :

N Trouvé 17,74 17,82 Calculé 17,71 pour $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$.

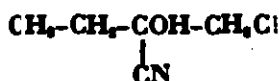
(Par concentration des eaux-mères de cristallisation, on obtient un deuxième produit, fondant à 143° après recristallisation dans l'alcool, dont nous n'avons pu déterminer la constitution.)

Analyse :

N Trouvé 19,62 19,64.

Ethyl-5 hydroxy-5 hydroaracile*Chloro-1 butanone-3* $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO-CH}_2\text{Cl}$ [Kling (6)].

Eb : 64° sous 45 mm.

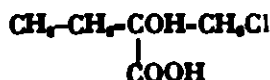
(Chlorométhyl)-2 butanol-2 nitrile

[Gaïnd (8); Jnoff (11)].

Eb : 110°-112° sous 17 mm (se décompose en partie à la distillation).

(Chlorométhyl)-2 butanol-2 olque

F. 84°.



L'éthyl-5 hydroxy-5 hydouracile fond à 203° après recristallisation dans l'alcool. Les rendements sont également très faibles.

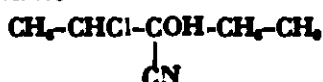
Analyse :

N Trouvé 18,13 18,01 Calculé 17,71 pour $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$.

Chloropentanones et dérivés.

Chloro-2 pentanone-3 $\text{CH}_3\text{-CHCl-CO-CH}_2\text{-CH}_3$; Eb : 133°-137° sous 16 mm.

Chloro-3 éthyl-2 butanol-2 nitrile



Eb : 110°-111° sous 18 mm.

La saponification de ce nitrile par ClH concentré fournit surtout la chlorocétane

initiale et de l'acide cyanhydrique, et seulement une petite quantité d'acide *chloro-3 éthyl-2 butanol-2 olque*



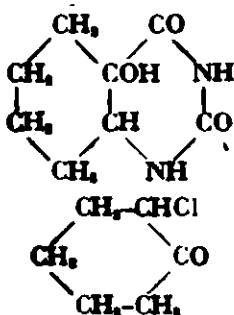
Cet acide-alcool fond à 72° après recristallisation dans le benzène additionné d'éther de pétrole. Son amide fond à 105° et son ester éthylique distille à 113°-114° sous 15 mm.

Les rendements en acide-alcool chloré étaient trop faibles pour que nous cherchions à poursuivre. Il en fut de même lorsque nous traitâmes les deux α -chloro-méthylpropylcétones isomères, la *chloro-3 pentanone-2* $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHCl-CO-CH}_3$ (Eb : 43° sous 17 mm) et la *chloro-1 pentanone-2* $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-CH}_2\text{Cl}$ (Eb : 59° sous 17 mm) : les cyanhydrines correspondantes se dissocient également avec la plus grande facilité. Nous pûmes cependant distiller (avec décomposition partielle) le *chloro-3 méthyl-2 pentanol-2 nitrile* $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHCl-COH-CH}_3$ (Eb : 116°-117°



sous 15 mm), qui par saponification nous donna une très petite quantité d'acide-alcool, mais nous ne réussîmes pas à obtenir celui-ci sous forme cristallisée.

Tétraméthylène-4.6 hydroxy-5 hydouracile (hydroxy-10 dicéto-2.4 décahydroquinazoline).



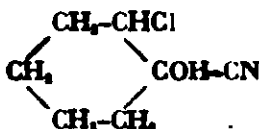
Chloro-2 cyclohexanone

[Bouveault et Chéreau (7);

Ebel (15).]

Eb : 82° sous 15 mm.

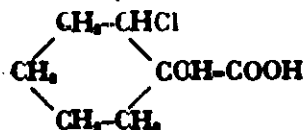
Chloro-2 cyclohexanol-1 carbonitrile.



Eb : 95°-100° sous 17 mm.

L'hydrolyse de cette cyanhydrine par l'acide chlorhydrique concentré nous a donné, ici aussi, de faibles rendements (moins de 10 0/0) en *acide chloro-2 cyclo-*

hexanol-1 carboxylique



F. 110°.

Analyse :

Cl Trouvé 19,1 Calculé 19,8 pour $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Cl}$.

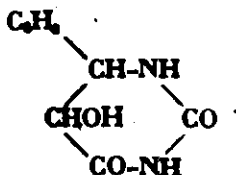
Cet acide, soumis à la suite de réactions déjà décrites, fournit l'hydroxy-10 dicétodécahydroquinazoline avec un rendement d'environ 40 0/0. F. 220°.

Analyse :

N Trouvé 15,5 15,6 Calculé 15,21 pour $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$.

III

Phényl-4 hydroxy-5 hydouracile



Nous avons préparé la β -phénylisosérine $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHNH}_2\text{-CHOH-COOH}$ en suivant les Indications données par E. Fournier (16) et dans la thèse de Billeter (5).

En partant de 100 g de phénylglycidate d'éthyle, nous n'avons obtenu que 37 g d'amide β -phényl β -aminolactique $C_6H_5-CHNH-CHOH-CONH_2$, qui, hydrolysé par la baryte, nous a fourni 30 g de β -phénylisosérine F. 229° et environ 2 g de son isomère stéréochimique fondant à 278°.

Chlorhydrate du β -phényl β -aminolactate d'éthyle :

30 g de phénylisosérine (F. 229°) sont chauffés à l'ébullition à reflux avec 200 cm³ d'alcool absolu contenant en dissolution 20 g d'acide chlorhydrique anhydre pendant 2 heures. Si on concentre dans le vide, le produit se prend en masse; par redissolution à chaud et refroidissement lent, on obtient de belles aiguilles blanches de point de fusion 148° (28 g).

β -Phényl β -urédolactate d'éthyle



14 g du chlorhydrate précédent sont dissous dans 20 cm³ d'eau et additionnés d'une solution de 5 g de cyanate de potassium dans 10 cm³ d'eau. Au bout de 1 à 2 minutes la solution se trouble brusquement et après 5 minutes tout est pris en masse. On laisse encore reposer pendant 1 heure et on essore. On recueille 12 g de produit cristallisé en aiguilles. F. 132°.

Par ébullition à reflux pendant 4 heures avec 5 parties d'acide chlorhydrique concentré, évaporation à sec et recristallisation dans l'alcool absolu, on obtient enfin 4 g (nous n'avons pu augmenter le rendement de cette dernière réaction) de phényl-4 hydroxy-5 hydouracile. F. 200°-202°.

Analyse :

N Trouvé 13,55 13,65 Calculé 13,59 pour $C_{10}H_{11}O_3N_3$.

(1) P. A. LEVENE, *Biochem. Z.*, 1907, 4, 316. — (2) E. FOURNEAU, *Bull. Soc. Chim. France*, 1909, (4), 8, 229. — (3) E. FISCHER et G. RÖDER, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1901, 34, 3760. — (4) O. v. SCHICKH, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1936, 69, 974. — (5) J. R. BILLETER, « L'action de l'ammoniac et des amines sur les éthers glycidiques ». Thèse de doctorat, Paris, 1935. — (6) A. KLING, *Bull. Soc. Chim. France*, 1905, (3), 22, 324; *Ann. Chim.*, 1905 (8), 5, 537; *C. R.*, 1905, 140, 312. — (7) L. BOUVEAULT et F. CHEREAU, *C. R.*, 1905, 142, 1086. — (8) K. N. GAIND, *J. indian chem. Soc.*, 1937, 14, 13. — (9) R. JUSTONI, *Gazz. Chim. Italiana*, 1939, 69, 378. — (10) R. GERBAUX, *Bull. Acad. roy. Belg.*, 1938 (5), 24, 88. — (11) G. JNOFF, *Bull. Acad. roy. Belg.*, 1939, (5), 25, 632. — (12) P. MELIKOFF, *Ann.*, 1886, 224, 224. — (13) P. MELIKOFF et P. PETRENKO-KRITSCHENEO, *Ann.*, 1890, 267, 116. — (14) G. F. BLOOMFIELD, E. H. FARMER et C. G. B. HOSE, *J. Chem. Soc.*, 1933, p. 800. — (15) F. EEBEL, *Helv. Chim. Acta*, 1929, 12, 9. — (16) E. FOURNEAU et J. R. BILLETER, *Bull. Soc. Chim. France*, 1940, (5), 7, 593.

(Institut Pasteur.)

Laboratoire de Chimie thérapeutique.)

N° 141. — Sur un dosage gazométrique de l'hydroxylamine; par MM. R. JACQUEMAIN et P. GALLIOT (24.545).

Le dosage de l'hydroxylamine en milieu pyridinique est possible à l'uréomètre en utilisant comme oxydant une solution concentrée de permanganate. On simplifie le mode opératoire en opérant comparativement avec une solution étalon d'oxalate d'hydroxylamine.

Ayant eu à doser de l'hydroxylamine libre en présence de pyridine, ce qui exclut l'emploi de la méthode acidimétrique habituelle, nous avons été conduits à essayer une méthode gazométrique basée sur l'action de l'hypobromite de sodium. Contrairement à notre attente, cette réaction n'est pas quantitative en milieu pyridinique et semble assez complexe, aussi avons-nous dû l'abandonner.

L'oxydation de l'hydroxylamine ou de ses sels par le permanganate étant quantitative d'après Simon (1), nous avons basé sur cette réaction une méthode de dosage gazométrique et, pour la mettre au point, nous avons utilisé comme sel d'hydroxylamine l'oxalate qui, d'après l'auteur ci-dessus indiqué, est le plus facile à préparer à l'état pur, le plus stable et le seul pratique pour faire des solutions titrées par pesée.

Préparation de l'oxalate d'hydroxylamine (2).

42 g d'acide oxalique cristallisé (1/3 de molécule) sont dissous dans 80 cm³ d'eau à 90° environ. On ajoute peu à peu par petites quantités 46,5 g de chlorhydrate d'hydroxylamine (1/3 de molécule) puis, après dissolution complète, 47 g de car-

bonate de potassium finement pulvérisé (1/3 de molécule). Au fur et à mesure de l'addition du carbonate, l'oxalate se dépose en cristaux très fins.

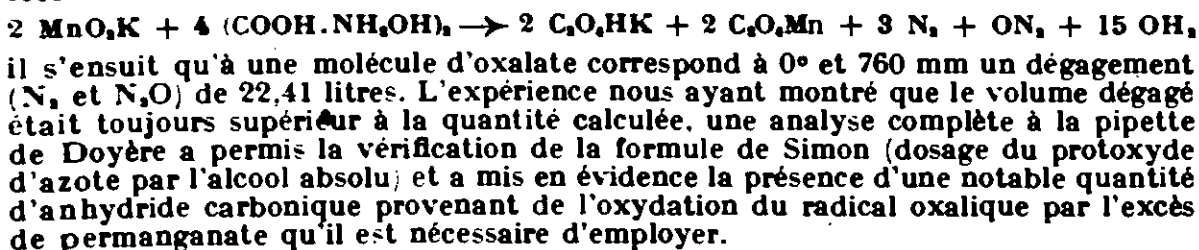


On refroidit sous un courant d'eau et on essore. Par deux recristallisations successives dans 200 cm³ d'eau bouillante et filtration à chaud, on obtient de belles aiguilles blanches d'oxalate d'hydroxylamine pur avec un rendement de 50 0/0 environ.

La solubilité de l'oxalate d'hydroxylamine est faible: 14,5 g par litre à 15°. Aussi avons-nous employé comme étalon une solution à 12 g par litre.

Mode opératoire.

Le permanganate oxyde l'oxalate d'hydroxylamine en milieu neutre selon la formule:



Finalement le mode opératoire choisi est le suivant: on utilise un uréomètre à mercure d'Yvon dans lequel on introduit la solution titrée d'oxalate d'hydroxylamine; après avoir rincé deux fois avec 1 cm³ d'eau distillée, qu'on fait passer elle aussi dans le mesureur, on remplit le réservoir supérieur d'une solution de permanganate de potassium à 30 0/0. La solution de permanganate est introduite goutte à goutte dans le mesureur (l'uréomètre étant bien soulevé sur la cuve) jusqu'à obtention d'une teinte rose persistante indiquant un léger excès de permanganate. On aspire à la trompe à eau la solution oxydante restant dans le réservoir supérieur qu'on rince avec un peu d'eau, puis on y verse une solution de potasse à 80 0/0 et on en fait passer 1 cm³ environ dans le mesureur pour absorber la petite quantité d'anhydride carbonique formée. L'expérience montre qu'il n'y a pas lieu de craindre une oxydation en milieu alcalin, la quantité de permanganate étant trop faible.

Après agitation par retournements, l'uréomètre est placé dans une cuve à eau où on mesure le volume gazeux dégagé dès que l'équilibre de température s'est établi, ce qui demande un certain temps, la réaction d'oxydation étant fortement exothermique.

Par suite de la faible contenance du mesureur, du volume des réactifs à y introduire et de la relative importance du dégagement gazeux, il n'est guère possible d'employer des prises de solution titrée d'oxalate d'hydroxylamine supérieures à 5-6 cm³. Le volume dégagé étant de 8 à 9 cm³ et l'uréomètre gradué en 1/20 de cm³ (dont on peut facilement apprécier la demi-division), il en résulte que le dosage doit pouvoir être effectué à 0,5 0/0 environ, ce que prouve l'expérience.

Voici quelques-uns des résultats obtenus avec une solution aqueuse d'oxalate d'hydroxylamine.

Oxalate hydroxylamine		Volume gazeux en cm ³		Différence en cm ³	Poids trouvé en mg	Erreur 0/0
cm ³	Poids en mg	Lu et ramené	Calculé			
solution 12 0/0						
3	36	5,17	5,17	0	36	0
4	48	6,94	6,90	0,04	48,3	0,6
5	60	8,64	8,62	0,02	60,14	0,23
5	60	8,59	8,62	0,03	59,79	0,34

On peut donc doser une solution inconnue d'oxalate d'hydroxylamine en utilisant les formules ci-dessous dont les coefficients sont calculés d'après la réaction d'oxydation et dans lesquelles « n » est le volume gazeux ramené aux conditions normales:

Poids d'oxalate d'hydroxylamine en g = $n \times 0,006961$.

Poids d'hydroxylamine en g = $n \times 0,002945$.

Il est plus simple, pour éviter toutes corrections et calculs, d'opérer avec une solution étalon d'oxalate d'hydroxylamine à 12 0/0.

Étendant nos essais au chlorhydrate d'hydroxylamine, nous avons constaté que les résultats obtenus sont d'une précision comparable aux précédents. Dans ce cas, l'oxydation se faisant suivie de:



le poids de chlorhydrate ou celui de la base contenu dans la prise d'essai est double par :

Poids de chlorhydrate d'hydroxylamine = $n \times 0,007753$.

Poids d'hydroxylamine en g : $n = \times 0,003681$.

Pour éviter de ramener le volume gazeux dégagé aux conditions normales, ce qui est toujours fastidieux, il est préférable d'opérer comme précédemment par comparaison. Dans ce cas, on ne peut utiliser une solution étalon de chlorhydrate d'hydroxylamine par suite de la grande hygroscopicité de ce sel; on utilisera donc une solution d'oxalate d'hydroxylamine à 12 0/00. Si « a » est le volume dégagé par 5 cm³ de la solution d'oxalate et « b » celui dégagé dans les mêmes conditions par 5 cm³ de la solution de chlorhydrate, le titre de cette dernière en g par litre est :

$$\frac{b}{a} \cdot 13,37.$$

Il est à noter que dans le dosage du chlorhydrate d'hydroxylamine l'introduction de lessive de potasse est évidemment inutile, ce qui simplifie le mode opératoire.

Lorsqu'on veut opérer en solution pyridinique, on se heurte à l'insolubilité de l'oxalate d'hydroxylamine dans la pyridine pure. Les essais destinés à la mise au point de la méthode furent faits en employant la solution aqueuse d'oxalate d'hydroxylamine à 12 0/00 que l'on diluait dans l'uréomètre avec un volume égal de pyridine de façon à avoir une solution pyridinique à 50 0/0.

Le chlorhydrate d'hydroxylamine est, lui, parfaitement soluble dans la pyridine anhydre.

La mesure des volumes gazeux se faisait sur l'eau, dans une cuve de 2 litres environ; dans ces conditions, l'erreur due à la tension de vapeur de la pyridine est pratiquement négligeable par suite de la grande dilution et aussi de la faible différence des tensions de vapeur de l'hydrate de pyridine (Eb : 93°) et de l'eau. Il est à noter que le dosage par comparaison avec une solution étalon élimine cette faible erreur. Expérimentalement nous avons constaté qu'en solution pyridinique, les erreurs sont de même ordre qu'en solution aqueuse, la constance des résultats étant très bons, elles semblent dues exclusivement à l'emploi de l'uréomètre.

Pour conclure, si la méthode proposée n'a pas, pour les solutions aqueuses, la précision des dosages iodométriques ou alcalimétriques, elle permet cependant d'obtenir des résultats ne comportant pas une erreur supérieure à 0,5 0/0. Elle a l'avantage de ne nécessiter qu'un matériel simple et d'être rapide, surtout lorsqu'on opère par comparaison avec une solution étalon. Elle est enfin seule utilisable lorsqu'il s'agit d'une solution pyridinique d'hydroxylamine, ce qui est intéressant lorsqu'on veut déterminer la marche d'une oximation dans ce milieu, ainsi que nous le montrerons dans une prochaine note.

(1) SIMON, C. R., 1939, 135, 1902. — (2) SIMON, *Bull. Soc. Chim.*, 1905, 33, 412.

(École de Chimie de Besançon, 18 mai 1943.)

N° 142. — Sur l'isomérisation de l'acide oléique au cours de la synthèse de la trioléine; par MM. P. DESNUELLE et M. NAUDET (1.6.45).

La technique de préparation de la trioléine par chauffage à 135° pendant 5 heures d'un mélange de glycérine, d'acide oléique pur et d'acide *p*-toluènesulfonique, quoiqu'elle doive être considérée actuellement comme la plus satisfaisante, s'accompagne néanmoins d'une isomérisation notable des acides oléiques, révélée par la présence de 8 0/0 d'acides « iso-oléiques » dans la trioléine brute obtenue. La cristallisation et la distillation moléculaire ne semblent pas, par ailleurs, susceptibles de libérer la trioléine de la totalité des isomères qu'elle contient.

La synthèse de la trioléine a été jusqu'ici réalisée soit par chauffage à 180° et pendant 10 heures, de l'oléate de sodium avec la tribromhydrine (1), soit par estérification directe de la glycérine par l'acide oléique. Ce dernier procédé semble être d'ailleurs le plus couramment utilisé depuis que l'on connaît des catalyseurs permettant d'abaisser considérablement la température nécessaire à la réaction.

C'est ainsi que Wheeler et coll. (2) effectuent cette synthèse de façon remarquablement simple et rapide, en chauffant à 135°, pendant 5 heures, et en présence de 1 0/0 d'acide *p*-toluènesulfonique, un mélange de glycérine anhydre et d'un léger excès d'acide oléique pur (3.4 mol.). L'eau formée en cours de réaction est entraînée continuellement par un courant de N₂ sec et le produit obtenu en fin d'opération est purifié par cristallisation et distillation moléculaire; il possède alors l'indice d'iode théorique : 86,1.

Il faut remarquer cependant qu'à 135° déjà, on peut craindre une notable isomérisation de l'acide oléique.

Il est connu en effet depuis longtemps que les graisses hydrogénées contiennent, en quantités importantes, des acides octadécéniques différents de l'acide oléique naturel. Rangés sous le vocable général d'« isooléiques », ces acides proviennent, pour une part, de la saturation sélective de la double liaison Δ -9.10 des acides linoléique et linolénique (3) mais aussi, pour une autre part, de l'isomérisation de l'acide oléique lui-même.

C'est ainsi que des expériences de Moore (4), reprises et précisées par Hilditch et collaborateurs (5, 6), ont montré qu'au cours de l'hydrogénation partielle de l'oléate de méthyle en présence de nickel-kieselguhr, il se forme de l'acide élaldique ainsi que, quoique en moindres proportions, les formes *cis* et *trans* des acides Δ -8.9 et Δ -10.11-octadécéniques. On assiste donc, à la fois, à une isomérisation *cis-trans* et à une migration le long de la chaîne hydrocarbonnée, de la double liaison Δ -9.10. Cette isomérisation, prise dans son ensemble, dépend d'ailleurs beaucoup de la température utilisée au cours de l'hydrogénation : peu accusée aux alentours de 100°, elle devient très notable vers 200° (6, 7).

Bauer et Ermann de leur côté (8), hydrogénant du linoléate de méthyle à 20° en présence de palladium, ont bien noté l'apparition d'acide élaldique mais n'ont pu déceler aucune migration des doubles liaisons ; à 180° au contraire, en présence de nickel-kieselguhr, une telle migration peut être aisément mise en évidence (9).

Il paraissait alors indiqué de déterminer si l'élévation de la température n'est pas susceptible, à elle seule, de déclencher le processus d'isomérisation. C'est ce qu'ont recherché Bauer et Krallis (10) en chauffant à 250° de l'acide oléique en atmosphère d'azote. La migration de la double liaison est, dans ces conditions, suffisamment importante pour permettre aux auteurs de caractériser par oxydation à l'ozone, la présence de l'acide Δ -10.11-octadécénique.

Si ces expériences ne précisent pas l'action de la température sur la formation d'acide élaldique, elles nous permettent toutefois de prévoir la présence de chaînes « isooléiques » dans des préparations d'acide et de glycérides oléiques soumises à un chauffage prolongé. Il est intéressant, en particulier, de savoir si une telle isomérisation se produit déjà de façon notable aux températures utilisées pour la synthèse de la trioléine. Dans l'affirmative, en effet, la pureté du produit obtenu peut s'en trouver compromise.

Il est bien connu d'autre part que ces acides « isooléiques », quoique toujours insaturés, forment des sels de plomb peu solubles dans l'alcool ; ils apparaissent donc dans la fraction dite « solide » d'après Twitchell et lui confèrent un indice d'iode facilement mesurable. Utilisant ce fait, Grossfeld et coll. (11, 12) ont mis au point une méthode permettant leur estimation rapide et commode dans les graisses hydrogénées.

Au cours du présent travail, nous nous sommes proposé de suivre, grâce à cette méthode, la formation d'acides « isooléiques » au cours de la synthèse de la trioléine.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Rappelons tout d'abord brièvement la technique de dosage des acides isooléiques telle que nous l'avons employée : 2,5-3 g de glycérides sont chauffés à reflux avec 30 cm³ de potasse alcoolique (*) pendant 1/2 heure. On ajoute alors, à l'ébullition, 120 cm³ d'une solution alcoolique d'acétate de plomb (**) et 6 cm³ d'acide acétique glacial. On fait bouillir quelques minutes, ajoute 18 cm³ d'eau, porte de nouveau à l'ébullition, refroidit à 20° et maintient 2 heures à cette température. On centrifuge et lave le précipité avec 4 fois 30 cm³ d'alcool à 70°. Le précipité est alors dissous à chaud dans 120 cm³ d'acétate de plomb alcoolique et 3,5 cm³ d'acide acétique glacial ; on ajoute 12 cm³ d'eau, laisse 2 heures à 20°, centrifuge et lave avec 4 fois 30 cm³ d'alcool à 70°. Le précipité est finalement mis en suspension dans l'eau et les acides, libérés par l'acide nitrique dilué, sont repris par l'éther de pétrole. Leur indice d'iode est déterminé par la méthode bromométrique de Kaufmann.

Cette technique, appliquée à une huile naturelle (huile de thé raffinée) et à une graisse hydrogénée (huile d'olive, P. F. = 35°), nous a donné les résultats résumés dans le tableau I.

TABLEAU I.

Exemples de détermination des acides « isooléiques ».

Huile étudiée	Prise d'essai (g)	Acides « solides »			Acides « iso- oléiques » (0/0)
		Poids (g)	0/0	Ind. d'I	
Thé.....	2,983	0,261	8,8	0°	0
Olive hydrogénée ...	3,069	1,152	37,6	30,9°	12,8

(*) 40 cm³ de potasse (D = 1,5) sont mélangés à 40 cm³ d'eau et portés à 1 litre avec de l'alcool à 95°.

(**) 50 g d'acétate de plomb cristallisé sont mélangés à 5 cm³ d'acide acétique glacial et portés à 1 litre avec de l'alcool à 80°.

Les chiffres du tableau I nous montrent que les sels de plomb insolubles séparés d'une huile naturelle, selon la technique de Grossfeld, possèdent un indice d'iode rigoureusement nul. L'on peut donc être certain que, dans ces conditions expérimentales, il n'y a pas entraînement d'acide oléique et que l'indice d'iode observé avec des graisses isomérisées provient uniquement des acides « isooléiques ». Ces derniers acides sont-ils toutefois précipités de façon quantitative? La question est évidemment fort complexe et certains auteurs semblent y répondre par la négative (13). Il convient donc, jusqu'à plus ample informé, de ne pas attacher aux résultats qui vont suivre, une valeur par trop absolue mais, bien plutôt, de les considérer comme exprimant des teneurs minima.

Ces divers points étant fixés, nous avons cherché à mettre en évidence, grâce à cette méthode, si la synthèse de la trioléine s'accompagne d'une isomérisation notable de l'acide oléique. Afin, d'une part, d'obtenir un précipité d'acides « solides » suffisamment important et, d'autre part, de nous placer dans des conditions aussi voisines que possible de celles de l'expérience-témoin effectuée sur l'huile de thé, nous avons ajouté de l'acide palmitique pur à chaque échantillon analysé.

L'acide oléique pur nécessaire à la synthèse a été préparé à partir d'huile d'olive en éliminant d'abord les acides « solides » selon Hilditch (14) et en formant les sels de lithium des acides « liquides » (15). L'acide régénéré des sels de lithium insolubles a été estérifié par le méthanol et les esters ont été rectifiés deux fois sous 6 mm. La fraction passant entre 187°-189° est saponifiée et l'acide obtenu (indice d'iode: 89,2) est estérifié par la glycérine, selon Wheeler et coll. (2).

Le tableau II donne, tout d'abord, les teneurs en acides « isooléiques » des esters avant distillation, de l'acide oléique « pur » régénéré des esters distillés et de la trioléine brute. Voulant, par ailleurs, en un premier essai d'orientation, déterminer l'influence sur la vitesse d'isomérisation, d'une part, de l'acide *p*-toluènesulfonique et, d'autre part, de la température et de la durée du chauffage, nous avons dosé les acides « isooléiques » dans de l'acide oléique et de la trioléine maintenus 5 heures à 135° ainsi que dans de l'acide oléique chauffé 10 heures à 180°.

TABLEAU II.

Formation d'acides « isooléiques » au cours de la synthèse de la trioléine.

Produit étudié	Prise d'essai (g)	Acide palmitique ajouté (g)	Acides « solides »		Acides « iso- oléiques » (0/0)
			Poids (g)	Indice d'iode	
Esters méthyliques avant distillation..	2,492	0,265	0,332	0,6	0,1
Acide oléique « pur » régénéré des esters..	2,414	0,609	0,645	2,4	0,7
Trioléine (1 ^{er} échan- tillon)	2,682	0,300	0,551	34,1	7,8
Trioléine (2 ^e échan- tillon)	2,671	0,356	0,568	33,3	7,9
Acide oléique chauffé 5 heures à 135°...	2,485	0,495	0,651	17,6	5,1
Trioléine chauffée 5 h. à 135°	2,738	0,556	0,844	29,4	10,1
Acide oléique chauffé 10 heures à 180°..	2,408	0,514	0,833	31,3	11,8

Aux chiffres du tableau II, il convient de faire les remarques suivantes :

1° La distillation de l'oléate de méthyle à 190° s'accompagne déjà d'une légère isomérisation;

2° Le chauffage à 135° pendant 5 heures et en présence d'acide *p*-toluènesulfonique produit une importante isomérisation de l'acide oléique : la trioléine brute produite selon la technique d'estérification de Wheeler contient de ce fait 8 0/0 environ d'acides « isooléiques »;

3° L'acide *p*-toluènesulfonique utilisé comme catalyseur d'estérification accélère nettement le processus d'isomérisation : de l'acide oléique ou de la trioléine chauffée à 135° pendant 5 heures en l'absence de ce catalyseur voient en effet leur teneur en acides « isooléiques » augmenter respectivement de 4,4 et de 2,3 0/0, tandis que ce même chauffage, en présence de 1 0/0 de catalyseur, produit 7,1 0/0 d'acides « isooléiques »;

4° Cependant, le chauffage de l'acide oléique à 180° pendant 10 heures produit une isomérisation encore plus importante (11,1 0/0). Des deux techniques proposées pour la synthèse de la trioléine, c'est donc celle de Wheeler qui donne les résultats les moins défavorables à cet égard.

Quoi qu'il en soit, le produit brut d'estérification fourni par cette dernière

technique contient, à côté de traces de glycérides partiellement saturés ainsi que de mono et de dioléine, des quantités notables de glycérides mixtes des acides oléique et « isooléique ». Mais il est à noter ici que si la présence des premières impuretés citées est aisément décelable car elle entraîne une diminution de l'indice d'iode de la préparation, il n'en est pas de même pour les oléoisooléines qui possèdent le même degré d'insaturation que la trioléine. Par ailleurs, ces derniers glycérides ne sont certainement pas éliminés complètement par la cristallisation à laquelle Wheeler et coll. soumettent leur trioléine brute. Il ne nous semble pas, d'autre part, que la distillation moléculaire puisse être beaucoup plus efficace. L'ester méthylique de l'acide oléique en effet, distille à 151° sous 1 mm tandis que ceux des acides élaïdique et pétrosélinique (Δ -5,6-octadécénique) bouillent à 150° dans les mêmes conditions. Il est donc peu probable que les diverses oléo-isooléines possèdent des tensions de vapeur suffisamment différentes de celle de la trioléine pour permettre leur séparation par distillation moléculaire.

Il ne paraît donc pas interdit de penser que la fraction d'indice d'iode = 86,1 obtenue par Wheeler et réputée par cet auteur être de la trioléine rigoureusement pure, contienne, en réalité, une quantité notable d'oléo-isooléines. Si cette manière de voir se révélait exacte, les caractéristiques physiques et chimiques de la trioléine devraient faire l'objet de nouvelles études.

Remarquons enfin qu'il est très probable que des phénomènes analogues quoique d'une complexité plus grande encore ont également lieu au cours de la préparation de la trilinoléine. Il serait intéressant de vérifier si cette isomérisation partielle peut être rendue responsable de certaines anomalies apparaissant dans les propriétés de ce triglycéride, quand il est préparé par synthèse.

Ce travail a été exécuté grâce à l'appui du Comité d'Organisation des Corps gras et de la Chambre de commerce de Marseille, que nous sommes heureux de remercier ici.

(1) F. GUTH, *Ztschr. Biol.*, 1902-1903, 44, 78. — (2) H. WHEELER, R. W. RIEMENSCHNEIDER et E. SANDO, *Journ. biol. Chem.*, 1940, 132, 687. — (3) K. H. BAUER et J. MITSOTAKIS, *Chem. Umschau*, 1928, 35, 137. — (4) C. W. MOORE, *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1919, 38, 320 T. — (5) T. P. HILDITCH et W. L. WIDYARTHI, *Proc. Roy. Soc. (London)*, 1929, A, 122, 552. — (6) T. P. HILDITCH et E. C. JONES, *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1932, 51, 202 T. — (7) A. JEGGER et H. W. SCHEFFERS, *Chem. Umschau*, 1931, 38, 45 et 61. — (8) K. H. BAUER et F. ERMAN, *Chem. Umschau*, 1930, 37, 240. — (9) VAN DER VEEN, *Chem. Umschau*, 1931, 38, 89. — (10) K. H. BAUER et M. KRALLIS, *Chem. Umschau*, 1931, 38, 201. — (11) J. GROSSFELD et A. SIMMER, *Ztschr. Unters. Lebensmittel*, 1930, 59, 237. — (12) J. GROSSFELD et J. PETER, *Ztschr. Unters. Lebensmittel*, 1934, 68, 345. — (13) A. BÖMER et B. HAGEMAN, *Fette und Seifen*, 1943, 50, 1. — (14) T. P. HILDITCH, *Chem. products*, 1940, 3, 78. — (15) E. F. ARMSTRONG et T. P. HILDITCH, *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1925, 44, 45 T.

(Laboratoire National des Matières grasses.
Faculté des Sciences de Marseille.)

N° 143. — Structure moléculaire et activité œstrogène (I) : Parahydroxybenzyl - α - cyclopentanone; par MM. A. HOREAU et J. JACQUES (11.6.45).

Réunissant sur une molécule simple les deux groupements actifs de l'œstrone en vue d'étudier l'influence de la structure générale sur les propriétés œstrogènes, les auteurs préparent la *p*-hydroxybenzylcyclopentanone. On passe par les stades suivants : *p*-méthoxybenzylcyclopentanone-carbonate d'éthyle, acide *p*-méthoxybenzyladipique, *p*-méthoxybenzylcyclopentanone et *p*-hydroxybenzylcyclopentanone.

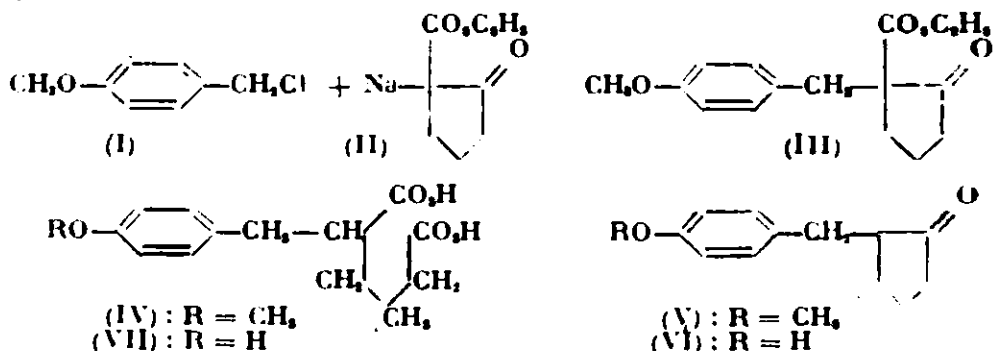
Jusqu'ici, parmi les nombreux œstrogènes essayés, on s'est surtout appliqué à conserver dans des molécules plus simples la seule fonction phénol des œstrogènes naturels, négligeant l'autre partie active de la molécule modèle, à savoir le noyau cyclopentanonique.

Parmi les corps de synthèse possédant une action œstrogène, dont Dodds et ses collaborateurs ont fait une étude très complète, les dérivés du 44'-dihydroxydiphénylméthane (1) sont parmi les plus simples de tous. On pouvait donc penser qu'il serait intéressant de substituer à l'un des noyaux phénoliques de ces corps un cycle cyclopentanonique, et de voir quels seraient les effets de cette modification sur le pouvoir œstrogène. Nous avons donc, à cet effet, envisagé la préparation de molécules possédant à la fois un groupement phénol et un noyau cyclopentanonique séparés par un nombre variable de carbones. La préparation du premier terme de cette série : la *p*-hydroxybenzylcyclopentanone, constitue l'objet du présent travail. Les essais physiologiques de cette substance et de ses homologues seront décrits ailleurs. On peut déjà cependant noter que ce premier terme est actif; ce n'est toutefois que très faiblement.

Cette phénolcétone a été préparée par action du chlorure d'anisyle (I) sur la cyclo-

pentanone-carbonate d'éthyle sodée (II), suivie d'une décarboxéthylation et d'une déméthylation du produit de condensation (III). La décarboxéthylation directe s'étant révélée difficile dans les conditions classiques, nous avons préparé l'acide adipique substitué correspondant (IV), et l'avons cyclisé par l'anhydride acétique. On déméthyle finalement l'éther-oxyde cétone obtenue (V) par l'acide iodhydrique pour obtenir le corps final (VI).

Au passage nous avons préparé l'acide *p*-hydroxybenzyl- α adipique (VII) en déméthylant l'acide IV :



PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Chlorure d'anisyle $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{Cl}$ (I).

Il a été préparé d'après les indications de Sosa (2). Dans 50 g d'alcool anisique brut on fait passer 15,5 g de ClH sec en refroidissant dans la glace. On décante l'eau saturée de ClH (couche sous jacente) sèche sur sulfate de Na (*), distille rapidement $E_b = 119^\circ-122^\circ/20$ mm. Poids 38,5. Rendement : 75 0/0 environ.

Condensation avec l'éther de Dieckmann sodé. Préparation de la *p*-méthoxy-cyclopentanone- α carbonate d'éthyle : $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (III).

On fait une solution d'éthylate de Na avec 3,25 g de Na dans 80 cm^3 d'alcool absolu. On refroidit à -2° et on ajoute 23,5 g d'éther de Dieckmann (3) dans 50 cm^3 d'alcool absolu, ce qui représente un léger excès par rapport au sodium utilisé. En effet, le moindre excès d'éthylate de Na ouvrirait catalytiquement le cycle cyclopentanonique en ester adipique substitué correspondant. Après refroidissement on ajoute 27 g de chlorure d'anisyle dans 10 cm^3 d'alcool. On abandonne à la température ordinaire. Des prises d'essais de 1 cm^3 , hydrolysées et titrées par SO_3H , $n/10$ en présence de phénolphthaléine, permettent de suivre la marche de la réaction. Le lendemain, la solution est devenue neutre : on chasse l'alcool, ajoute un peu d'eau, extrait deux fois à l'éther qu'on lave avec HONa $n/10$; SO_3H , $n/10$, CO_2Na , à 10 0/0 puis deux fois à l'eau. On distille après séchage sur SO_3Na . $E_b = 222^\circ-225^\circ$ sous 21 mm. Poids, 32 g (Rt : 82 0/0). Au deuxième tour, le produit pur passe à $208^\circ-210^\circ$ sous 14 mm. $d_4^{20} = 1,1566$; $d_4^{14,5} = 1,1377$; $n_D^{14,5} = 1,5252$.

R. M. : Trouvée 73,59 Calculée pour $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4$ 73,73.

Semicarbazone. — Aiguilles cristallisées dans l'alcool au tiers. On en obtient à partir de 1 g de cétone : 0,87 g. F. = $144^\circ-146^\circ$ (petit tube, non corrigé).

Ouverture de la *p*-méthoxy-cyclopentanone-carbonate d'éthyle. Préparation de l'acide *p*-méthoxybenzyl- α -adipique : $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (IV).

On met dans un ballon de 100 cm^3 , 20,5 g de l'ester cétonique précédent avec 20 cm^3 d'eau et 20 cm^3 de lessive de soude à 36° B. Il suffit d'ajouter peu à peu seulement 4 cm^3 d'alcool pour que la réaction se déclenche : la température s'élève vers 50° et la solution devient homogène. On chauffe à reflux pendant $3/4$ d'heure. On laisse refroidir, ajoute 60 cm^3 d'eau et épuise deux fois à l'éther. (Cet éther abandonnera par évaporation un peu de cétone V.) On précipite l'acide de la phase aqueuse par 15 cm^3 de SO_3H concentré, essore et sèche. Poids, 17,5 g (Rt : 89 0/0).

L'acide est recristallisé dans 60 fois son poids d'eau chaude. F. 115° . Masse moléculaire mesurée par acidimétrie (pour 2 fonctions acide) $M = 267,5$; théorie 266.

Déméthylation de l'acide précédent : acide *p*-oxybenzyl- α adipique : $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (VII). 1,75 g d'acide IV sont traités à l'ébullition pendant deux minutes par 10 cm^3 de solution d'acide iodhydrique concentré ($E_b = 127^\circ$). Le départ d'iodure de méthyle est instantané. On récolte d'emblée 1,25 g de produit brut qui est recr-

(*) Si l'on sèche sur chlorure de calcium, il y a résinification intégrale du produit.

tallisé dans 20 fois son poids d'eau bouillante. Obtenu 1,1 g de beau produit F = 167°-167°,5. Masse moléculaire mesurée par acidimétrie (pour deux fonctions acide) M = 251,5. Théorie 252.

Cyclisation de l'acide p-méthoxybenzyl- α adipique (IV) : p-méthoxybenzyl-cyclopentanone : $C_{11}H_{14}O_4$ (V).

L'acide est cyclisé par la méthode de Blanc à l'anhydride acétique. On chauffe, environ 2 heures, au bain de paraffine à 155°, 15 g d'acide IV et 30 cm³ d'anhydride acétique. On distille ainsi lentement l'acide acétique formé. On chasse ensuite l'anhydride acétique en excès. L'anhydride de l'acide IV est décomposé par la chaleur et perd du gaz carbonique au cours de la distillation sous vide. A la fin le vide s'améliore et on recueille finalement ce qui passe autour de 200°-210° sous 20 mm. environ.

On obtient ainsi 6,7 g de produit brut qui, redistillé, passe bien à 186° sous 17 mm. Rendement en produit pur : 50 0/0 environ.

Constantes du produit surfondu :

$$d_4^{20} = 1,0999 \quad d_4^{25} = 9,0867 \quad n_D^{20} = 1,5380$$

R. M. : Calculée pour $C_{11}H_{14}O_4$ 58,09 Trouvée 58,69.

L'huile obtenue reste facilement en surfusion en l'absence de germes. F = 26-27°. Cristaux hexagonaux.

Oxime. — A une solution alcoolique de 0,1175 g de cétone on ajoute une solution aqueuse de 0,1 g de chlorhydrate d'hydroxylamine neutralisée en présence de bleu de bromophénol par une goutte de soude décinormale. La formation très rapide de l'oxime libre de l'acide chlorhydrique et la solution se colore en jaune. On neutralise par la soude décinormale et parfait la réaction par un chauffage de quelques minutes au bain-marie; on termine à froid le dosage; versé 5,75 cm³ de HONa $n/10$. L'oxime cristallise; on l'essore et recristallise dans l'alcool : aiguilles F = 102°,5-103°,5.

Masse moléculaire de l'oxime : Trouvée 204 Calculée 204.

Semicarbazone. — A 0,3 g de cétone on ajoute une solution aqueuse de 0,3 g de chlorhydrate de semicarbazide, 0,3 g d'acétate de sodium et quelques gouttes d'alcool pour avoir une phase unique. La semicarbazone précipite immédiatement. On l'essore le lendemain et cristallise dans l'alcool aiguillé d'un peu de benzène : obtenu 0,32 g de produit. Fusion avec décomposition vers 205°.

Analyse : Trouvé (Micro Dumas) N 16,34 Calculé N 16,09 pour $C_{11}H_{14}O_4N_2$.

Déméthylation de la p-méthoxybenzylcyclopentanone (V) : p-oxyméthylcyclopentanone : $C_{11}H_{14}O_3$ (VI).

2 g de cétone V sont mis en solution dans un mélange de 10 cm³ d'acide acétique et 10 cm³ de solution d'acide iodhydrique concentré (Eb = 127°).

On chauffe à l'ébullition et distille environ 5 cm³. L'iodure de méthyle passe dès le début. On précipite par l'eau et obtient une huile qui, par amorçage, cristallise et fournit 1,9 g de produit brut.

Pour obtenir des germes, dans une expérience préliminaire l'huile brute (séparée par extraction à l'éther) avait été traitée par la soude 5 N, ce qui fournit immédiatement un phénate solide cristallisé en aiguilles qu'on essore sur plaque poreuse. La solution aqueuse fournit à l'état cristallisé le produit cherché quand on la sature par un courant de CO₂.

Le produit brut est cristallisé dans un mélange d'éther-hexane : belles aiguilles, longues et incolores, F = 76°-77°. Ce corps, cétophénol, fournit une oxime et un benzoate.

Analyse : Trouvé C 75,69 H 7,57 Calculé C 75,79 H 7,36 pour $C_{11}H_{14}O_3$.

Masse moléculaire mesurée par oximation (même mode opératoire que précédemment).

Trouvée 195 Calculée 190.

Oxime. — Aiguilles incolores. F = 170°.

Benzoate. — Préparé par la méthode de Schotten-Baumann, 0,2 g ont fourni 0,22 g d'ester brut. Recristallisé dans l'alcool : aiguilles microscopiques, F = 86°.

Oxime de ce benzoate. Fines aiguilles, F = 145° avec décomposition.

(1) DODDS et LAWSON, *Proc. of the Roy. Soc.*, 1938, 125, 224. Voir aussi CAMPBELL, *Ch. Z.*, 1941, 11, 2816. — (2) SOSA, *Ann. chim.*, 1940, 14, 88. — (3) CORNUBERT et BOREL, *Bull. Soc. Chim.*, 1930, 47, 302.

(Collège de France,
Laboratoire d'endocrinologie et de morphologie expérimentale.)

N° 144. — Le rôle de l'acide sulfurique dans les réactions effectuées en sa présence. — II. La sulfonation et la désulfonation des dérivés organiques non saturés; par M. Robert LANTZ (11.6.45).

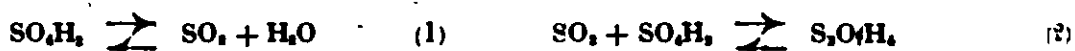
Dans ce travail on décrit un mécanisme qui permet d'expliquer le comportement des réactions de sulfonation et de désulfonation effectuées en présence d'acide sulfurique, sur des composés organiques non saturés et particulièrement sur des dérivés aromatiques. Il explique la manière dont varient les vitesses de ces réactions lorsque la concentration en acide du milieu change. Ce mécanisme consiste essentiellement en la fixation primaire d'un atome cationoïde, celui de soufre du SO_3 , pour la première de ces réactions et le proton pour la seconde, sur une paire électronique non partagée de l'atome de carbone sur lequel se produit la réaction. Cette paire électronique appartient à une forme réactive ou à une forme limite mésomère du corps à sulfoner ou de l'anion de l'acide sulfonique que l'on désulfone. Le SO_3 qui réagit dans la sulfonation peut être considéré comme se trouvant en équilibre dans les acides sulfuriques de toutes teneurs; le proton actif dans la désulfonation est fourni par un acide énergique, généralement SO_3H_2 et quelquefois $\text{S}_2\text{O}_5\text{H}_2$. La fixation précédente est naturellement suivie de l'élimination soit du proton, soit du groupe sulfonique qui préexistait sur l'atome de carbone réagissant.

Dans un travail antérieur (1) nous avons indiqué comment on peut concevoir le rôle de l'acide sulfurique dans les réactions où il sert de solvant. L'étude de son action sur l'acide nitrique permet, en particulier, de se faire une opinion sur la nature des substances actives qui interviennent au cours d'une nitration. Au contraire nous n'avons pas donné de précisions concernant les corps qui agissent dans la sulfonation ou la désulfonation; nous nous sommes contenté de signaler que pour la première de ces réactions les anions SO_3H^- ou SO_3^{--} sont certainement peu actifs ou inactifs (2) et que la seconde se produit après fixation, sur le produit à désulfoner, d'un proton qui, naturellement, est fourni par l'acide sulfurique. Dans le présent mémoire nous exposons quelques idées conduisant à une explication du mécanisme élémentaire de ces phénomènes qui cadre bien avec l'expérience.

Il y a tout d'abord lieu d'examiner la nature des substances contenues dans l'acide sulfurique et la manière dont la concentration de celui-ci agit sur leur proportion.

Le fait que l'acide monohydraté est fumant indique qu'il est partiellement dissocié en anhydride sulfurique et en eau; ces dernières substances sont d'ailleurs combinées de façon plus ou moins complète avec l'acide sulfurique en excès sous forme d'acide pyrosulfurique $\text{S}_2\text{O}_5\text{H}_2$ et d'acides hydratés H_2O , $n\text{SO}_3\text{H}_2$. Tous ces corps, y compris l'acide sulfurique, peuvent en outre s'ioniser: les acides les plus forts en donnant les anions correspondants et des protons qui se fixent sur les produits relativement les plus basiques en fournissant des cations. Il se produit ainsi, d'une part SO_3H^- et $\text{S}_2\text{O}_5\text{H}^-$ et, d'autre part, l'ion hydroxonium H_3O^+ solvaté et l'ion sulfacidium SO_3H_2^+ de Hantzsch (3) (4). On comprend ainsi que l'acide sulfurique monohydraté soit conducteur de l'électricité, il l'est d'ailleurs faiblement, car les cations précédents n'existent qu'en petite quantité: H_3O^+ étant donné la faible quantité d'eau formée par la dissociation et SO_3H_2^+ par suite de la faible tendance de SO_3H_2 à fixer un proton.

Si l'on fait abstraction des réactions de solvation de H_3O^+ et H_2O et des réactions de polymérisation, l'état d'équilibre entre les corps précédents peut être représenté par les formules suivantes (*):



Lorsqu'on ajoute de l'anhydride sulfurique dans l'acide monohydraté, l'eau tend à disparaître par suite de la rétrogradation de l'équilibre 1 tandis que la quantité d'acide pyrosulfurique augmente d'après 2. Ce dernier acide étant vraisemblablement beaucoup plus fort que l'acide sulfurique (5), il en résulte une augmentation importante des ions sulfacidium formés selon 6 et, par conséquent, une

(*) Hammett et Deyrup (6) ne font pas participer l'acide pyrosulfurique aux équilibres fixant l'état du système; ceux-ci sont alors uniquement représentés par la formule 5 et par la somme des formules 1 et 3. Ces auteurs font remarquer que leurs hypothèses ne sont pas suffisantes pour expliquer la forme de la courbe de fusion des oléums faibles. Cet inconvénient est supprimé si l'on admet l'intervention de $\text{S}_2\text{O}_5\text{H}_2$. Cette supposition est justifiée par les observations de Baumgarten (6 bis) qui a montré que cet acide ou plutôt ses anions se forment très probablement lorsqu'on fait agir SO_3 sur SO_3H_2 , même en présence d'eau.

trogradation de la petite ionisation correspondant à 5 qui devient rapidement négligeable. Pour les oléums, même très faibles, il n'entre plus en jeu pratiquement que les équilibres 2 et 6.

On comprend ainsi que la conductibilité commence par augmenter par suite de l'accroissement de l'ionisation. Elle diminue ensuite du fait de la disparition progressive, d'abord de l'acide sulfurique servant de base et ensuite du donneur de protons $\text{S}_2\text{O}_5\text{H}_2$ (7).

Si, au contraire, on dilue l'acide monohydraté avec de l'eau, la quantité de SO_3 libre diminue rapidement par suite des changements dans l'équilibre 1; pour une concentration encore très voisine de 100 0/0 cette quantité devient extrêmement faible mais on peut considérer qu'elle ne s'annule pas, même lorsque la proportion d'eau devient grande. Ce fait se comprend de la même façon que la persistance des ions hydrogène dans la solution aqueuse d'une base forte, malgré la très grande concentration en ions OH^- . Il n'est pas possible de déterminer par le calcul la concentration du SO_3 libre parce que les réactions d'équilibre sont insuffisamment connues et surtout parce que la loi d'action de masse n'est pas applicable à la plupart des mélanges acides, par suite de leur trop grande force ionique. On peut cependant se faire ainsi une idée de son ordre de grandeur et montrer qu'elle décroît certainement très rapidement avec la concentration de l'acide sulfurique, la variation étant particulièrement forte lorsque cette concentration est voisine de 100 0/0.

Si, comme nous le verrons, la considération de la quantité extrêmement faible de SO_3 existant dans les acides sulfuriques aqueux a de l'importance dans l'explication du mécanisme de la sulfonation, elle n'en a aucune pratiquement sur les équilibres qui déterminent l'état du système. Il en résulte que les équilibres 1, 2, 4, 6 n'entrent plus alors en jeu. Il en est de même de l'équilibre 5 par suite de sa rétrogradation quasi-totale produite par les grandes quantités d'ions SO_3H^+ formés par réaction 3. Des six équilibres décrits plus haut, il ne subsiste plus alors que celui qui correspond à cette dernière. L'examen des courbes de fusion (6) et l'étude de l'acidité au moyen d'indicateurs colorés (8) montrent qu'il en est déjà ainsi lorsque la quantité d'eau introduite dans le monohydrate n'est que de 0,2 0/0. Hammett et Deyrup (8) ont montré que l'on peut alors appliquer la loi d'action de masse aux réactions acide-base qui ont lieu dans ce milieu. On peut cependant déduire des résultats de ces auteurs que lorsque la teneur en eau atteint 5 à 6 0/0 les calculs ne donnent plus de résultats exacts, probablement par suite également de la force ionique trop considérable. Ils peuvent cependant donner des indications grossières, qui paraissent suffisantes pour une étude qualitative. On trouve ainsi que la quantité d'acide non ionisé varie beaucoup plus rapidement que celle de l'acide sulfurique total (*), mais cependant relativement beaucoup moins vite que la concentration en SO_3 libre. Elle s'annule naturellement de façon presque complète dans les acides très dilués.

L'augmentation de l'ionisation produite par l'addition d'eau dans l'acide monohydraté conduit à une augmentation de la conductibilité. Comme celle-ci augmente aussi par addition de SO_3 , on comprend qu'elle présente un minimum pour la composition correspondant à l'acide précédent (7).

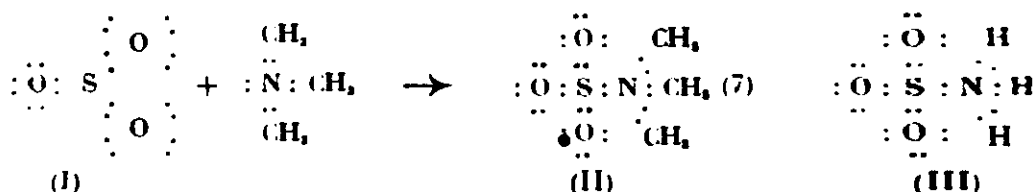
Différents « acides » (selon Bronsted) sont susceptibles d'apparaître au cours de la dilution; ils sont constitués par H_2O ou H_3O^+ combinés à l'acide sulfurique. Étant plus faibles que ce dernier nous verrons qu'ils sont généralement de peu d'importance dans l'explication des réactions étudiées. Nous ne nous en occuperons pas; leur prise en considération ne changerait d'ailleurs pas nos conclusions purement qualitatives.

Sulfonation.

La fixation de l'anhydride sulfurique sur une amine tertiaire, par exemple la pyridine ou la triméthylamine, constitue un exemple particulièrement simple de sulfonation. La réaction s'explique alors par la structure des deux réactifs. L'anhydride sulfurique doit être considéré comme ayant la formule symétrique I dans laquelle l'atome de soufre est entouré d'un sextet (**) et possède ainsi des propriétés cationolides ou électrophiles (9); la lacune de deux électrons est susceptible d'être comblée par la paire électronique non partagée de l'atome d'azote (atome anionolide ou nucléophile). Avec la triméthylamine, la réaction est symbolisée par la formule 7 (12):

(*) Cette conclusion est en accord avec les résultats de Hammett et Deyrup (8). Leur fonction d'acidité H_0 , qui, à une constante près, représente le logarithme du rapport des affinités de SO_3H^- et SO_3H_2 , diminue en effet rapidement lorsque la concentration augmente.

(**) Cette formule est en accord avec la valeur nulle du moment électrique (10) et avec les résultats de Palmer (11) qui a montré au moyen de la diffraction électronique, effectuée en milieu gazeux, que la structure de la molécule de SO_3 est plane et symétrique.



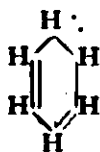
On obtient ainsi un corps que l'on peut considérer avec Pfeiffer (13) comme le sel interne $\text{O}_3\text{S-N(CH}_3\text{)}_3^+$, ayant la constitution bétalnique d'un ion amphotère. Il présente donc beaucoup d'analogies avec certains sels d'ammonium à salification externe tels que $\text{Cl}^-\text{[C}_6\text{H}_5\text{-SO}_3\text{-N(CH}_3\text{)}_3\text{]}^+$ (14).

Lorsque l'amine, au lieu d'être tertiaire, comporte un atome d'hydrogène lié à l'azote, il y a tout lieu de penser qu'il se forme un produit analogue : avec l'ammoniaque on obtiendrait le corps III qui est l'ion amphotère de l'acide aminosulfonique $\text{HO}_3\text{S-NH}_2$ (15); ce corps est susceptible de perdre un proton en laissant l'anion aminosulfonique $(\text{O}_3\text{S-NH}_2)^-$.

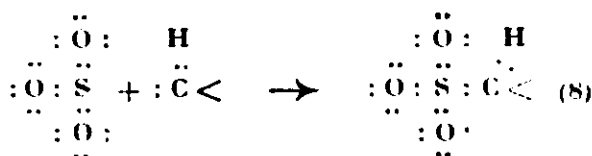
On sait que les paires électroniques non partagées d'autres éléments peuvent agir comme celle de l'azote trivalent. Celles de l'oxygène divalent ont cependant moins de tendance à se lier que la précédente. Le fait que l'eau est une base plus faible que l'ammoniaque montre, en particulier, qu'il en est ainsi pour la liaison avec le proton. C'est également le cas pour la liaison avec SO_3 , comme le prouve l'expérience de Baumgarten (16) dans laquelle cet anhydride, entraîné par un courant d'air se combine dans une proportion de 70 0/0 avec l'ammoniaque d'une solution aqueuse en donnant le sel triammoniacal de l'acide iminodisulfonique et l'aminosulfonate d'ammonium. La fixation se fait donc moins facilement sur l'eau que sur l'ammoniaque. Les combinaisons que Suter, Evans et Triefer (17) ont obtenues récemment avec le dioxane et une ou deux molécules de SO_3 , montrent que l'oxygène organique peut quand même agir de façon semblable à l'azote en se liant à cet anhydride. On peut aussi admettre avec Baumgarten (15) que l'anion persulfurique résulte d'une combinaison analogue avec SO_3 d'un atome d'oxygène de l'anion SO_3^{2-} .

Le fluor, élément qui suit les deux précédents dans la deuxième période de la classification, peut également se combiner avec des atomes cationoides lorsqu'il se trouve déjà en combinaison avec un autre atome. Il est susceptible de se lier avec le proton quoique encore plus difficilement que l'oxygène divalent. Sous l'influence des acides très forts, l'acide fluorhydrique donne le cation hydrofluoracidium $(\text{H}:\text{F}:\text{H})^+$ de Hantzsch, susceptible de former des sels isolables en combinaison avec les anions ClO_4^- ou BF_4^- (18). Par action de l'anhydride sulfurique les fluorures donnent les fluorsulfonates (19). Il est probable que dans une première phase il y a simple fixation de SO_3 sur l'atome F.

Contrairement aux précédents, l'atome de carbone à valence normale ne porte aucune paire électronique non partagée. Les dérivés organiques non saturés et, en particulier, les composés aromatiques peuvent cependant réagir comme si certains de leurs atomes de carbone comportaient une telle paire. Il leur correspond alors une ou plusieurs formules que l'on peut considérer comme représentant des molécules réelles (20) ou comme des formules limites de la théorie de la mésomérie. Parmi celles du benzène, on peut écrire la suivante (*):



Les atomes cationoides peuvent, en principe, se lier à ces composés : il en est ainsi du proton provenant d'un acide énergique; la matière organique se comporte alors comme ayant des propriétés basiques (voir 21). L'anhydride sulfurique se fixe de la même façon en donnant la réaction 8 analogue à 7 :

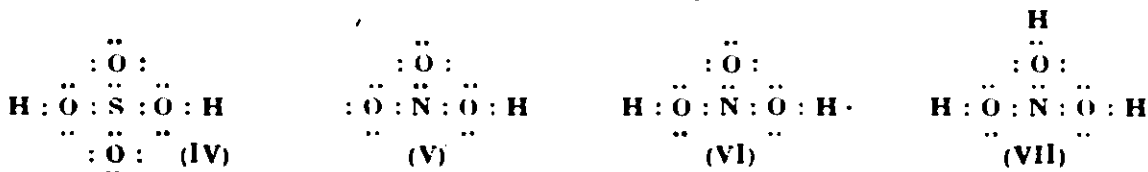


Le carbone possède alors une forte tendance à reprendre sa structure tricoordonnée primitive en éliminant le SO_3 ou le proton. Dans ce dernier cas il fournit l'anion

(*) D'autres sont possibles comportant seulement une double liaison ou n'en comportant aucune et respectivement deux ou trois atomes à paires électroniques non partagées.

> C : SO₃ dont la formule habituelle est $\geq$ C-SO₃; ces deux formules représentent aussi, selon les conceptions, soit deux formes réelles, soit des structures limites mésomées. Le proton peut éventuellement se fixer à nouveau sur le SO₃ en donnant l'acide sulfonique $\geq$ C SO₃H.

La sulfonation par l'acide sulfurique ne peut se produire par un mécanisme analogue au précédent, car l'atome de soufre de ce réactif possède un octet électronique complet (22) (formule IV). Il y a lieu d'admettre que la réaction ne se fait pas alors directement, mais par l'intermédiaire du SO₃ libre qui, nous l'avons vu, se trouve en équilibre dans les acides de toutes concentrations. La vitesse de sulfonation varie donc parallèlement à la quantité de ce corps. Elle doit, par conséquent, augmenter très vite avec le titre sulfurique, surtout lorsque celui-ci est voisin de 100 0/0. C'est bien ce que montre l'expérience (23) :



L'analogie du mécanisme de la fixation du proton sur une base avec celui du premier stade de la sulfonation permet d'expliquer que la vitesse de cette dernière réaction augmente avec la « basicité » du produit traité (24).

Contrairement à l'acide sulfurique, l'acide nitrique peut être écrit sous une forme V (qu'il y a lieu de considérer soit comme réelle soit comme une structure limite mésomée) possédant une lacune électronique sur l'atome d'azote. Il en est de même des formes VI et VII des cations nitracidium ou hydronitracidium que, selon Hantzsch (25), il forme en milieu sulfurique. Ces trois substances sont donc capables de produire directement une nitration en se fixant tout d'abord sur une paire électronique non partagée du corps à nitrer.

Les mécanismes proposés antérieurement pour la sulfonation n'expliquent pas les caractères essentiels de cette réaction. Il en est ainsi de la théorie de Wieland (25 bis), souvent admise, où le premier stade consiste en la fixation, sur la double liaison, des ions SO₃H⁺ et OH⁻ qui se produit comme celle des ions d'un hydracide. C'est aussi le cas de la théorie de Michaël (25 ter) qui suppose, tout d'abord, une « aldolisation » de l'acide sulfurique ou de l'acide pyrosulfurique par fixation d'un atome d'hydrogène du corps organique sur l'un des atomes d'oxygène simplement liés au soufre et par celle du radical restant sur ce dernier atome.

Désulfonation.

La désulfonation d'un acide sulfonique aromatique, en présence d'un acide, présente beaucoup d'analogies avec la substitution d'un atome d'hydrogène du noyau benzène lors d'une nitration, une halogénéation ou une sulfonation. On constate, en particulier, que les groupes qui orientent la substitution en ortho-para favorisent également la désulfonation dans ces positions : les acides sulfoniques substitués en ortho ou para par un groupe OH, HN, ou CH₃ sont, on le sait, plus facilement désulfonables que leurs isomères méta. On peut citer comme exemples les acides toluènes sulfoniques (27) et les acides sulfaniliques. Une autre ressemblance étroite entre ces phénomènes résulte de la similitude de l'action des substituants sur leur vitesse : tous deux, en effet, sont accélérés par la présence des groupes « basifiants » CH₃, OCH₃, N(CH₃), liés au noyau et, au contraire, ralentis par celles des groupes « acidifiants » NO₂, Cl, Br.

On peut supposer, d'après cela, que leur mécanisme est semblable. Nous avons vu que, dans la sulfonation, il y a d'abord fixation d'un atome « cationoïde » sur une paire électronique non partagée située sur un atome de carbone d'une forme réagissante du noyau aromatique (*). On admet aujourd'hui qu'un processus analogue agit dans le premier stade de la nitration (28) ou de l'halogénéation (27 bis). On peut donc admettre que dans la première phase de la désulfonation, l'atome cationoïde est le proton, puisque la vitesse de la réaction augmente beaucoup avec la force de l'acide et sa concentration (26).

La possibilité de fixer un proton sur le noyau aromatique sous l'action de l'acide sulfurique, résulte des travaux que nous avons rappelés plus haut (voir en outre (6) (24). Ingold, Raisin et Wilson (29) en ont apporté une démonstration supplé-

(*) On sait que certaines substitutions peuvent aussi se produire à la suite de la fixation d'un atome « anionoïde » sur la lacune électronique susceptible de se trouver sur un atome de carbone appartenant à la forme réactive d'un noyau benzéne. Il en est ainsi par exemple de la substitution du chlore des *o*- et *p*-chloronitrobenzène par différents réactifs et aussi dans quelques cas particuliers de la substitution d'un atome d'hydrogène du cycle aromatique.

mentaire particulièrement concluante en prouvant que les atomes d'hydrogène liés au noyau benzène peuvent s'échanger avec le deutérium de l'acide sulfurique lourd concentré. Ils ont ainsi détecté l'échange d'hydrogène, qui se produirait dans des conditions expérimentales correspondantes, avec l'acide sulfurique ordinaire. La réaction s'explique bien en admettant l'existence d'un équilibre entre le dérivé aromatique initial RH_a et le cation $[R<\overset{R_a}{H_a}]^+$ qui en dérive par la

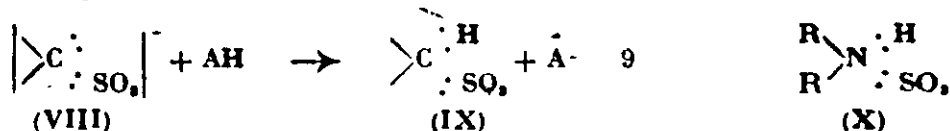
fixation d'un proton H^+ , ce dernier étant lié à un atome de carbone exactement comme l'atome d'hydrogène H_a qui lui était déjà fixé (**). Par raison de symétrie le dérivé RH_a dont l'hydrogène est échangé, est, en effet, également en équilibre avec le cation précédent, donc avec le dérivé initial RH_a .

Les auteurs précédents ont montré en outre que les groupes NO_2 , Cl , Br ralentissent l'échange tandis que les groupes CH_3 , OCH_3 , $N(CH_3)$, l'accélèrent. Tous ces groupes agissent donc comme dans une substitution cationique habituelle; il en résulte une présomption de plus en faveur d'un mécanisme commun pour ces phénomènes. Ces faits s'accordent aussi avec la constatation des mêmes auteurs que l'échange n'a pas lieu sur l'acide benzène sulfonique dans les conditions où il se produit sur le benzène; tout comme les groupes NO_2 , Cl , Br , le groupe SO_3H ralentit en effet les substitutions. Il est probable que la réaction se produirait en présence d'un acide sulfurique plus concentré, donneur de protons plus énergétique (*).

De nombreux auteurs ont déjà considéré la catalyse par les acides dont la désulfonation est un cas particulier, comme résultant de la fixation réversible d'un proton suivie de la transformation irréversible du corps obtenu. Ce processus exige que la vitesse de la deuxième réaction partielle soit assez petite pour ne pas altérer sensiblement les conditions d'équilibre de la première; elle doit donc être beaucoup plus petite que les vitesses des deux réactions inverses dont résulte cet équilibre. Nous verrons que ce mécanisme appliqué à la désulfonation n'explique pas certaines caractéristiques de la réaction. On obtient de meilleurs résultats en admettant, au contraire, que la vitesse de la deuxième phase est grande par rapport à celle de la première. Celle-ci ne peut donc être qu'irréversible et sa vitesse s'identifie à très peu de chose près avec celle de la réaction globale.

Le dérivé sulfonique peut exister, en milieu sulfurique, à différents degrés d'ionisation: acide sulfonique libre $>C-SO_3H$, anion $>C-SO_3^-$ ou même cation $>C-SO_3H^+$. Il est utile de connaître celle de ces formes qui réagit effectivement; on peut penser que c'est la plus apte à fixer un proton sur son cycle. Une telle aptitude dépend d'abord de la probabilité d'apparition de la paire électronique non partagée sur le carbone substitué ou, ce qui revient au même dans le langage de la théorie de la mésomérie, de l'importance de la participation de la structure limite comportant une telle paire à la structure réelle. Elle dépend en outre de la tendance de cette paire électronique à fixer un proton. S'il est difficile de déterminer laquelle des formes précédentes est la plus sensible à la première de ces causes, il est sûr que pour la seconde c'est l'anion $>C-SO_3^-$. On peut, en effet, le considérer comme résultant de la double ionisation de l'acide dibasique

$\left| >C \begin{array}{c} :H \\ : \\ :SO_3H \end{array} \right|^+$, alors que l'acide sulfonique libre n'en dérive que par une simple ionisation. Il a donc plus d'affinité pour le proton que ce dernier. Nous verrons qu'il existe une autre raison qui donne à penser que la réaction se produit bien à partir de l'anion. Si AH est l'acide catalyseur on peut donc en exprimer la première phase par l'équation 9:



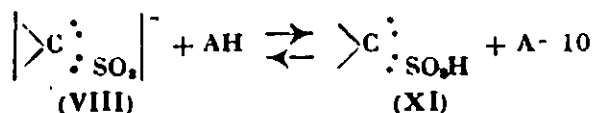
Le corps IX peut être considéré comme un tautomère bétalnique de l'acide sulfonique analogue à la forme amphotère bétalnique de l'acide aminosulfonique X (30).

(**) Ingold et ses collaborateurs admettent non pas l'existence d'un cation mais celle d'un corps intermédiaire contenant aussi l'hydrogène et le deuteron fixés symétriquement sur un carbone du cycle mais liés également au reste acide SO_3D . Il semble que la démonstration qu'il se forme des cations par l'action de l'acide sulfurique sur les carbures aromatiques et sur de nombreux autres corps qui n'ont généralement pas de propriétés basique (24) (8) est en faveur de notre explication.

(*) Il serait intéressant de savoir si, dans un acide sulfonique, le carbone portant le groupe sulfonique fixe plus aisément le proton que les autres atomes du cycle. Dans ce cas la désulfonation se produirait avec des acides de titres trop faibles pour provoquer l'échange des atomes d'hydrogène. On pourrait obtenir des renseignements à ce sujet en faisant agir l'acide sulfurique à hydrogènes lourds.

L'acide AH qui intervient est le plus énergique des acides existant en quantité suffisante dans le milieu : SO_3H , agira dans toute la gamme de concentrations utilisées pratiquement, et $\text{S}_2\text{O}_5\text{H}_2$ seulement pour les titres de très peu inférieurs à celui du monohydrate et pour les titres supérieurs (*). Dans la discussion qui suit nous n'envisagerons que l'action de l'acide sulfurique.

L'anion VIII est en équilibre avec l'acide sulfonique XI conformément à la formule 10 :



En présence de beaucoup d'eau les acides sont presque totalement à l'état d'ions dont la proportion relative change donc extrêmement peu pour une petite variation de la dissociation, celle de l'acide non ionisé variant au contraire notablement; c'est l'inverse lorsque le milieu acide est très concentré et que la quantité d'eau tend vers zéro. La vitesse de désulfonation qui, d'après 9, est proportionnelle au produit des activités de l'acide AH et de l'anion VIII sera donc, dans le premier cas, surtout influencée par la variation de la quantité d'acide non ionisé et augmentera par conséquent avec la concentration. Dans le deuxième cas elle sera surtout influencée par la variation de la quantité de l'anion VIII qui, d'après 10, se fait en sens inverse de celle de l'acide; elle diminuera donc lorsque la concentration augmentera (**).

L'expérience montre que le phénomène présente bien les caractéristiques déduites de la théorie précédente (27) (31). Cependant la diminution de la vitesse pour les grandes concentrations ne semble pas avoir été constatée directement, probablement parce que la resulfonation masque généralement le phénomène. La démonstration paraît possible à condition d'employer un acide sulfonique convenable. Une preuve indirecte résulte de la diminution de la vitesse de transposition des acides naphthalène-trisulfonique-1.3.6 provenant de la sulfonation de l'acide disulfonique-2.7 lorsque la concentration du milieu sulfurique est plus grande que 100 0/0 et augmente (32). On sait, en effet, que la désulfonation est une des deux phases de cette réaction, dont l'autre, la sulfonation, n'est certainement pas la cause du ralentissement.

La théorie précédente montre que la désulfonation peut se produire quoique de façon relativement lente, lorsque le milieu sulfurique est anhydre ou même contient du SO_3 libre. Cette conclusion est en contradiction avec l'idée courante que la réaction est due à l'action de l'eau. Elle n'a reçu jusqu'à présent qu'une démonstration expérimentale indirecte qui résulte également de la possibilité de transposer les acides sulfoniques dans ces milieux (32).

Nous avons vu que certaines variantes du mécanisme précédent sont possibles *a priori*. L'une, souvent admise, comme nous l'avons dit, pour la catalyse acide, consiste à supposer que la deuxième phase, dans notre cas l'élimination du groupe sulfonique, est plus lente que la première qui est alors réversible. Dans une autre variante on peut admettre que la réaction porte sur l'acide sulfonique et non pas sur son anion. Il est facile de voir que ces hypothèses ne cadrent pas avec la diminution de la vitesse de désulfonation pour les grandes concentrations sulfuriques. Elles sont donc peu probables.

Sulfonation et désulfonation.

Nous avons vu que pour une même augmentation de concentration sulfurique la quantité de SO_3 en équilibre s'accroît relativement plus fortement que celle de l'acide sulfurique non ionisé; il en résulte, conformément à l'expérience (32) (1), pour la sulfonation, un accroissement relatif de la vitesse beaucoup plus grand que pour la désulfonation. La constante d'équilibre entre le dérivé sulfoné et le dérivé désulfoné qui est égale au rapport des vitesses de ces deux réactions croît donc rapidement avec la concentration sulfurique; il en est de même de la quantité du produit sulfoné, en équilibre, bien que généralement sa vitesse de destruction augmente. L'accroissement de sa quantité est si rapide lorsque l'acide a un titre voisin de 100 0/0 qu'une sulfonation nécessitant un tel acide est pratique-

(*) C'est seulement lorsqu'on effectue la réaction en présence d'acide dilué, donc avec un dérivé sulfoné particulièrement désulfonable que des « acides » plus faibles sont susceptibles d'agir également. Ce sont, comme nous l'avons vu plus haut, les acides sulfuriques hydratés et l'ion hydroxonium H_3O^+ plus ou moins solvate.

(**) On peut démontrer ces résultats plus correctement par le calcul en déterminant la vitesse à partir de l'équation 9 et en appliquant la loi d'action de masse à l'équation 10. Pour les acides relativement dilués, on néglige les activités des acides devant celles des anions et on fait le contraire pour les acides très concentrés.

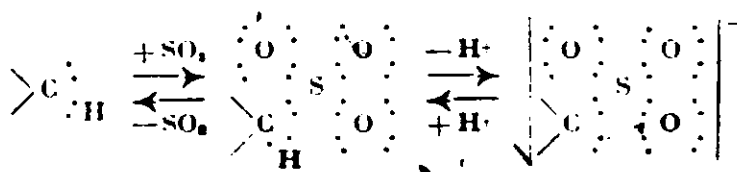
ment, soit totale, soit nulle, pour deux concentrations très voisines (36). Il existe donc alors une concentration minimum bien définie pour produire la réaction: certains auteurs l'ont désignée par la lettre π . Nous avons déjà fait remarquer (37) que dans les sulfonations ne nécessitant pas un acide aussi concentré (par exemple dans celle du naphthalène) les produits sulfonés et non sulfonés sont, au contraire, en équilibre dans une grande échelle de concentration et que, par conséquent, contrairement à une opinion assez répandue, la notion du seuil π est alors imprécise.

Il résulte de l'accélération des deux réactions avec la basicité de l'atome de carbone sur lequel elles s'effectuent que :

1° Les corps les plus facilement sulfonables donnent les acides sulfoniques les plus facilement désulfonables;

2° De deux acides sulfoniques isomères obtenus par sulfonation de la même molécule, l'acide formé en plus grande proportion dans la réaction primaire, avant toute transposition, se désulfone également avec la plus grande vitesse. Ce résultat est conforme à la règle de Michaël (33). Il a été constaté expérimentalement, en particulier sur les dérivés sulfoniques du bêta naphtol, de la bêta naphtylamine (34), du naphthalène (35). Il est à la base de l'explication de la transposition des acides sulfoniques (35) (1).

On peut résumer les mécanismes de la sulfonation et de la désulfonation par le schéma unique suivant :



dans lequel, pour simplifier, nous avons inscrit le carbone sous sa forme réagissante et le proton H^+ au lieu de son donneur. Il indique bien que l'équilibre entre les dérivés sulfoné et désulfoné dépend des concentrations en SO_2 et en donneur de proton et de la probabilité pour le produit intermédiaire de perdre soit SO_2 soit H^+ .

(1) *Bull. Soc. Chim.* (5) 1939, 8, 302. — (2) *Loc. cit.*, 306. — (3) *Loc. cit.* 312. — (4) HANTZSCH, *Ber.*, 60, 1933. — (5) En particulier HANTZSCH, *Ber.*, 1930, 63, 1789. — (6) HAMMETT et DEYRUP, *Am. Chem. Soc.*, 1933, 65, 1900. — (6 bis) *Ber.*, 1934, 67, 1100. — (7) Voir en particulier KNIETSCH, *Ber.*, 1901, 84, 4089. — (8) HAMMETT et DEYRUP, *Am. Chem. Soc.*, 1932, 64, 2721. — (9) Voir en particulier exposé de Robinson dans *Constitution et Configuration moléculaire*, 4^e Conseil Solvay, p. 423. Gauthier-Villars, éditeur, Paris. — (10) SMITS, MOERMAN et PENTHUIS, *Z. phys. Chem.*, 1937, 85 (B), 60. — (11) *Am. Chem. Soc.*, 1938, 80, 236. — (12) *Ber.*, 1931, 64, 1502. — (13) PFEIFFER, *Ber.*, 1922, 65, 176. — (14) VORLANDER, *Ber.*, t. 64, p. 1736. — (15) BAUMGARTEN, *Ber.*, 1931, 64, 1502. — (16) BAUMGARTEN, *Ber.*, 1934, 67, 1257. — (17) SUTER, EVANS et TRIEFER, *Am. Chem. Soc.*, 1938, 60, 538. — (18) HANTZSCH, *Ber.*, t. 68, p. 1789. — (19) TRAUBE, HARENZ et WUNDERLICH, *Ber.*, 1919, 62, 1272. — (20) Voir par exemple LOWRY, *Bull. Soc. Chim.*, 1924, 86, 815-905. — (21) *Bull. Soc. Chim.* (5), 1939, 8, 310. — (22) Voir en particulier références dans BAUMGARTEN, *Ber.*, 1931, 64, 150 et ARNDT et EISTERT, *Ber.*, 1941, 44, 452. — (23) *Bull. Soc. Chim.* (5), 1939, 8, 303 et 1935, 2, 2098. — (24) *Bull. Soc. Chim.* (5), 1939, 8, 314. — (25) HANTZSCH, *loc. cit.* 307 et *Ber.*, t. 60, 1933. — (25 bis) WIELAND, *Ber.*, 1920, 68, 201. — (25 ter) MICHAEL, *Am. Chem. Soc.*, 1936, 68, 297. — (26) *Bull. Soc. Chim.* (5), 1939, 8, 315. — (27) CRAFTS, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1907, 1, 926 et *Ber.*, 1901, 84, 1950. — (27 bis) Voir en particulier les exposés généraux dans Eugen MULLER, *Neuere Anschauungen der Organischen Chemie*, Julius Springer, Berlin, 1940 et W. HUCKEL, *Theoretische Grundlagen der organischen Chemie* 3^e ed., 1940-1941, 2^e vol., 19^e chapitre). — (28) BORN et INOUE, *J. Chem. Soc.*, 1938, p. 918. — (29) *J. Chem. Soc.*, 1936, p. 915 et 1640. — (30) BAUMGARTEN, *Ber.*, t. 68, p. 820. — (31) *Bull. Soc. Chim.* (5), 1939, 8, 303. — (32) R. LANTZ, expériences inédites. — (33) Voir en particulier W. HUCKEL, ouvrage cité, 20^e chapitre. — (34) ERDMANN, *Annalen*, t. 875, p. 198. — (35) Résultats classiques et R. LANTZ, *Bull. Soc. Chim.*, 1945, 18, 263 et 272. — (36) Voir en particulier note (3) *Bull. Soc. Chim.*, 1939, 8, 305. — (37) *Bull. Soc. Chim.*, 1935, 8, 2097.

N° 145. — Fluorescence visible et structure chimique.

I. Anilines non substituées; par M. Didier BERTRAND (11.6.45).

Après avoir exposé succinctement les conditions expérimentales et rappelé, fait essentiel qui semble avoir été oublié, que les courbes de noircissement des spectres photographiés ne correspondent nullement à la distribution vraie de l'énergie, l'auteur montre que l'on peut quand même utiliser ces courbes pour l'étude des relations qui existent entre la fluorescence et la constitution chimique. Dans ce premier Mémoire, il est montré que toutes les anilines, mono ou diamines, ont le même type de spectre visible de fluorescence, mais que la très faible intensité de celui-ci l'avait fait ignorer jusqu'ici. Les intensités varient pour les corps étudiés dans un rapport de 1 et 135.000. Ce type de spectre n'est pas caractéristique, puisqu'on le retrouve pour les phénols et l'acide benzoïque, mais ne peut pas être attribué au noyau benzénique.

Depuis les travaux de Meyer, Kauffmann, Ley et Engelhardt (1) sur la relation entre la constitution chimique et la fluorescence on ne trouve pratiquement plus de recherches dans ce sens. Pourtant, surtout depuis quelques années sous l'impulsion de Dhéré (1) beaucoup de chercheurs ont porté leurs efforts sur la fluorescence en biochimie, principalement la fluorescence visible, mais presque tous n'ont visé qu'à l'identification des corps. La disjonction qui existe entre les travaux des organiciens et des biochimistes, tient vraisemblablement à ce que les premiers n'ont envisagé que des fluorescences visibles ou ultraviolettes très fortes, à tel point que Meyer, par exemple, considère la fluorescéine comme peu fluorescente, alors que les seconds, par nécessité, se sont adressés à des fluorescences souvent faibles. En outre, à l'époque des travaux de Meyer, Kauffmann, Ley et Engelhardt il n'y avait pas de moyen commode de déterminer les spectres de fluorescence et l'on devait se contenter soit d'indiquer la couleur, ce qui quand la fluorescence était trop faible conduit à l'indication de « blanc-bleuâtre » ne correspond nullement à la réalité, mais seulement au fait que l'intensité lumineuse était inférieure au seuil de la vision des couleurs, soit exceptionnellement de donner la position d'un maximum ou à défaut la limite du spectre, limite définie d'une façon arbitraire. Ces indications n'avaient la plupart du temps que peu de valeur, en particulier la position du maximum dépend de la courbe de sensibilité de l'œil de l'observateur en fonction de la longueur d'onde et peut se trouver très notablement différent de la réalité, et ont conduits à des rapprochements erronés. Les spectres de fluorescence sont, en effet, le plus souvent du type B (fig. 1) que du type A et ne peuvent être définis avec quelque précision que par le tracé de la courbe. Actuellement où l'on dispose de spectrographes très ouverts, de plaques panchromatiques assez sensibles et de microphotomètres enregistreurs, il semble facile de pouvoir tracer ces courbes. Mais jusqu'ici les auteurs qui ont donné des spectres de fluorescence, se sont contentés de reproduire les courbes d'enregistrement du noircissement des plaques photographiques, considérant que les courbes obtenues représentaient les spectres de fluorescence des corps étudiés, sans tenir compte du fait que, d'une part, les spectrographes pour le visible ne sont plus transparents au delà de 3900 Å et que d'autre part, aucune émulsion panchromatique n'a de sensibilité constante dans la visible, mais présentent au contraire, toutes, deux maximum vers 4600 Å et 6.000-6.200 Å, quelquefois un troisième vers 7.000 Å. Si bien qu'un spectre du type B (fig. 1) donne à l'enregistrement une courbe du type C (fig. 1) sans que les ondulations soient imputables à la distribution réelle de l'énergie dans le spectre de fluorescence. Cette remarque reste, d'ailleurs, aussi vraie pour l'ultraviolet où les courbes de sensibilité, non constantes, des diverses émulsions photographiques présentent un minimum vers 3.100 Å (fig. 2) et dont en plus le γ est très loin de pouvoir être considéré comme constant (fig. 2). Très heureusement les courbes de sensibilité des différentes émulsions panchromatiques sont assez semblables entre elles pour la position des maximum et minimum, rendant comparables entre eux des travaux faits par différents auteurs. Comme dans une étude comparative, seules les variations de spectres sont importantes et que les variations des courbes type C prouvent une variation des courbes réelles B, chaque courbe du type C correspondant à une seule courbe vraie, les courbes qui seront données dans ce travail et dans les suivants seront les courbes de densité des plaques photographiques en fonction de la longueur d'onde, non corrigées de la non constance de sensibilité.

Technique. — La source de lumière est constituée par une lampe à vapeur de mercure sous pression, type Philora HP 300, la lumière filtrée par un bon écran en verre à oxyde de nickel (verre de Wood) n'est principalement formée que par les radiations du groupe des raies 3.650 Å et ne contient pas du tout de lumière rouge, ainsi qu'une pose de 24 heures l'a prouvé. (En général, on doit interposer un écran supplémentaire pour filtrer le rouge.) Cette lumière est condensée par un ballon en pyrex de 250 cm³, rempli d'eau d'après les indications de M. Cotton (2).

Suivant la technique de Dhéré (3), la substance étudiée est mise dans un petit tube de quartz dont le diamètre intérieur était de 3 mm pour des raisons de facilité de nettoyage, mais peut être capillaire, rendant ainsi possible l'opération seulement sur quelques milligrammes de substance ou quelques centièmes de cm³.

La lumière de fluorescence observée à environ 45° de la direction de la lumière excitatrice est projetée sur la fente du spectrographe (*) construit d'après des indications de M. Fabry, possède un objectif de collimateur ouvert à F. 8 et un objectif de chambre à F. 4,5 de 20 cm de focale. La fente ouverte à 0,3 mm correspond à une image de 0,15 mm environ, suffisamment étroite étant donné la dispersion de l'instrument qui est de 40 Å/mm vers 4.500 Å. Comme il s'agit d'un spectre continu, la densité en un point est sensiblement proportionnelle à la largeur de la fente, hypothèse que l'expérience m'a confirmé être vraie pour la fente choisie, justifiant ainsi l'emploi de fentes larges pour la spectrographie de lumière

(*) Je remercie vivement M. Perrin de l'Institut d'Optique grâce auquel je dois d'avoir pu me procurer les prismes de cet instrument et qui les a faits retailler.

continue, peu intense. La luminosité de l'ensemble : source de lumière et spectrographe, se trouve telle qu'avec des substances moyennement fluorescentes, il suffit de quelques secondes pour obtenir un cliché photographique de densité convenable. L'appareillage est disposé dans une chambre noire, et de façon à ce qu'il n'y ait pas de reflets, ce qui a été confirmé par une pose témoin de 48 heures.

Les plaques utilisées sont des émulsions Guilleminot panchro 66 (*) dont la courbe de sensibilité relative (fig. 3) a été obtenue à partir d'un ensemble de spectres solaires faits avec des temps de poses différents et une fente de 3/100 mm. On peut tracer ainsi pour chaque longueur d'onde une courbe de Hurter et Drieffield (†) (fig. 4). La portion sensiblement rectiligne, de cette courbe prolongée coupe l'axe des abscisses en un point $A = \lg I$, dont on sait que la valeur reste constante quand les γ changent. La courbe de la figure 3 a été construite en portant en ordonnées les valeurs de « — A » puisque la sensibilité est d'autant plus grande que A est plus petit. Les unités de l'axe des ordonnées restent quand même arbitraires puisqu'elles dépendent de la courbe intensité de la lumière solaire diffusée qui a été utilisée. de l'ouverture du spectrographe, de la largeur de la fente, de la dispersion, de la transparence vraie du système optique, etc., mais cette courbe permet quand même de faire la comparaison des résultats exposés ci-après avec ceux obtenus par d'autres auteurs, à condition de faire la courbe correspondant aux émulsions qu'ils ont utilisées, les unités d'ordonnées ainsi obtenues seront en effet égales à celles données ici, multiplié par un coefficient facilement déterminé et qui, si il peut varier un peu avec la longueur d'onde, ne change pas la position des maximum et minimum de la courbe de sensibilité. Comme heureusement les γ de l'émulsion que j'ai utilisée sont sensiblement les mêmes entre 4.200 Å et 7.000 Å et que quand on développe les plaques à fond, comme il a été fait, les γ restent les mêmes d'une plaque à une autre, on peut en les noircissant au préalable de façon à ce que la densité optique due aux spectres reste dans la zone sensiblement rectiligne de la courbe de Hurter et Dieffeld (†) faire facilement des comparaisons d'intensité d'un cliché à l'autre. L'erreur à craindre n'est pas supérieure à 20 0/0. Les enregistrements ont été effectués au moyen d'un microphotomètre enregistreur type Sannié dont les logarithmes des déviations du galvanomètre sont proportionnels aux densités optiques.

Origine et purification des produits utilisés. — La purification des produits étudiés est très importante ici, mais contrairement à une opinion admise par généralisation abusive de quelques cas exceptionnels, elle n'est pas plus importante que pour l'étude d'autres phénomènes physiques : l'absorption de la lumière par exemple. Toutes les fois que cela a été possible les produits étudiés ont été rectifiés par distillation fractionnée sous vide dans un appareil entièrement en Pyrex, fait qui est essentiel, et en ne cherchant pas dans cette opération le rendement mais le corps pur, il est très facile d'obtenir celui-ci avec des caractéristiques constantes : alors que les autres procédés ne conduisent à rien de bon : ainsi l'aniline est obtenue du premier coup incolore et est restée telle pendant les 8 mois où je l'ai conservée. Les produits utilisés dans ce travail et dans les suivants ont trois origines :

1° Produits provenant des auteurs qui les ont étudiés, ce sont presque tous les alcaloïdes et je remercie très vivement M. Raymond-Hamet qui me les a procurés, ainsi que M. Fourneau qui m'a donné les éphédrines, naturellement les produits n'ont pas été repurifiés;

2° Produit existant dans les collections de différents laboratoires et je remercie tout spécialement très vivement M. le Professeur Gabriel Bertrand, M^{me} Trépoûd, M^{lle} Benoit et M^{me} le Professeur Ramart-Lucas, qui ont eu l'obligeance de les mettre à ma disposition. Tous ces produits ont été vérifiés et sauf exception repurifiés;

3° Par synthèse, généralement très classique de façon à être sûr des produits obtenus et des impuretés éventuelles qui auraient pu rester. Un certain nombre d'entre eux sont des produits commerciaux, mais ces derniers sont presque impossibles à purifier convenablement, c'est le cas de l'aniline et surtout du *m*-phénylène-diamine dont l'obtention à l'état de base libre pure est extrêmement difficile et contrairement à ce que l'on trouve dans la littérature la base ne reste pas en surfusion, même bien avant d'avoir un produit spectrographiquement pur. Seule la technique de Fierz (5) conduit à un produit suffisamment stable pour qu'on puisse le purifier mais assez impur pour qu'il faille partir de 25 g de base pour n'avoir plus que quelques centigrammes de produit propre encore altérable.

Les techniques spéciales seront mentionnées à propos de chaque mémoire.

Comme pour l'étude des spectres de fluorescence le choix du solvant importe beaucoup, celui-ci influençant considérablement sur l'aspect du spectre (6) et qu'en d'autre part, les produits sont quelquefois assez altérables dans ces conditions, tous les spectres ont été faits sur les produits purs, solides ou liquides, et à la

(*) Choix imposé surtout par les circonstances, cette émulsion étant assez lente.

(†) On obtient facilement ce résultat par un éclairage très faible effectué dans les mêmes conditions pour chaque cliché et dosé une fois pour toutes au préalable.

température ordinaire. Dans ces conditions, sauf cas exceptionnels je n'ai jamais constaté d'altération même avec des poses de 24 heures.

Résultats. — En dehors d'un travail de Ley et Engelhardt (7) sur la fluorescence ultraviolette de l'aniline, monoéthylaniline et diéthylaniline, toluidines, étudiés en solution on ne savait rien sur la fluorescence des phénylaminés. Dans le visible et sur les produits purs, un premier fait frappe : c'est l'analogie du type des spectres de fluorescence des anilines (voir toutes les courbes) (il faut évidemment tenir compte des remarques faites au début sur l'influence de la courbe de sensibilité propre des plaques). Mais l'intensité varie considérablement; de l'ordre de 1 à 34.000 quand on passe de l'aniline à la β -naphtylamine et même à 135.000 par le carbazole que l'on peut considérer comme dérivé de la diphenylamine. Il semble que dans cette série chimique le spectre est d'autant plus déplacé vers les courtes longueurs d'onde que son intensité est plus forte, la N-éthylaniline fait exception mais il est possible qu'elle n'ait pas été assez pure.

Ce type de spectre n'est pas spécifique (*) (fig. 5), mais ne semble pas dû au noyau benzénique, lui-même non fluorescent dans le visible, puisque qu'alors que l'anthracène possède un spectre finement cannelé (fig. 6), l' α et le β -naphtylamine ont le même type de spectre que les autres anilines.

Les anilines N substituées sont plus fluorescentes que l'aniline elle-même (fig. 7) et (fig. 8). C'est ce que Ley et Engelhardt (7) avaient constaté dans l'ultraviolet pour la solution alcoolique de N-diméthylaniline, mais on n'est pas en droit de dire, que l'intensité de fluorescence est d'autant plus forte que le radical substitué est d'un poids moléculaire plus grand car ce fait qui est vrai quand on passe des N-diéthylanilines aux N-diphenylaniline est infirmé (si les corps sont bien purs) par la N-diméthyl et d'autre part, par les N-éthyl et N-diéthyl.

	Intensités relatives
Aniline	1
N-diméthylaniline.....	37
N-éthylaniline	15,8
N-diéthylaniline.....	5,3
N-phénylaniline	265
N-diphenylaniline.....	285
Indole	94
Carbazole	135.000
α -naphtylamine	284
β -naphtylamine	34.000
m-phénylènediamine	1,3
o-phénylènediamine.....	2,5
p-phénylènediamine.....	4.860

La cyclisation conduisant à la tétrahydroquinoléine donne une base trop peu fluorescente pour pouvoir en faire le spectre. Par contre, l'indole et le carbazole (fig. 8) sont très fortement fluorescents, toujours en donnant le même type de spectre.

On savait que l' α -naphtylamine était moins fluorescent que la β -naphtylamine [Ley et Grafe (8)] mais les spectres (fig. 6) qui n'étaient pas étudiés révèlent en outre un déplacement vers les courtes longueurs d'onde du maximum donné par ce dernier corps.

Les phénylène-diamines ont, ainsi qu'on pouvait le prévoir, le même type de spectre que l'hydroquinone (fig. 9) qui est le même que celui des monoanilines, mais en correspondance avec leurs réactivités chimiques. la meta est moins fluorescente que l'ortho et celle-ci que la para.

On retrouve ici l'analogie de ce que Raoul (9) avait trouvé pour les intensités relatives des diphenols en solution.

Les autres polyanilines sont trop instables pour qu'il soit possible de les obtenir à l'état pur, mais on peut supposer par analogie avec les triphénols (8) que la 1,2,4-phénylènetriamine possède une fluorescence visible extraordinairement intense.

(1) Voir bibliographie dans *Traité de chimie organique*, publié sous la direction de Grignard, t. 11, *Fluorescence*, par ANDANT, et HEINRICH : *Les théories de la chimie organique*. Traduction, Paris, 1925. — (2) COTTON, C. R. Ac. Sc., 1944, 212, 32. — (3) DHÉRE, C. R. Soc. Biol., 1933, 112, 1129. — (4) Voir FARRY et RUIFSON, *Rev. d'Optique*, 1927, 3, 1. — (5) Opérations fondamentales sur la chimie des colorants. Traduction de Vernet, Paris, 1921. — (6) Cette importante question sera étudiée plus en détails dans le VII^e mémoire de cette série. — (7) LEY et ENGELHARDT, *Z. Phys. Chem.*, 1910, 74, 1. — (8) LEY et GRAFE, *Farbe und Konstitution*, 136-137. — (9) *Bull. Soc. chim. Biol.*, 1944, 26, 558.

(*) Les temps de pose ont autant que possible été choisis, dans ce mémoire et dans les suivants, de façon qu'il n'y ait pas de superposition des courbes de noircissement.

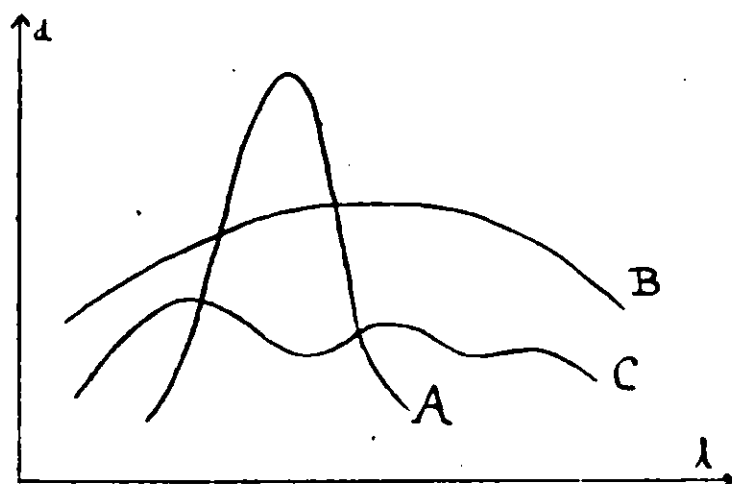


Fig. 1

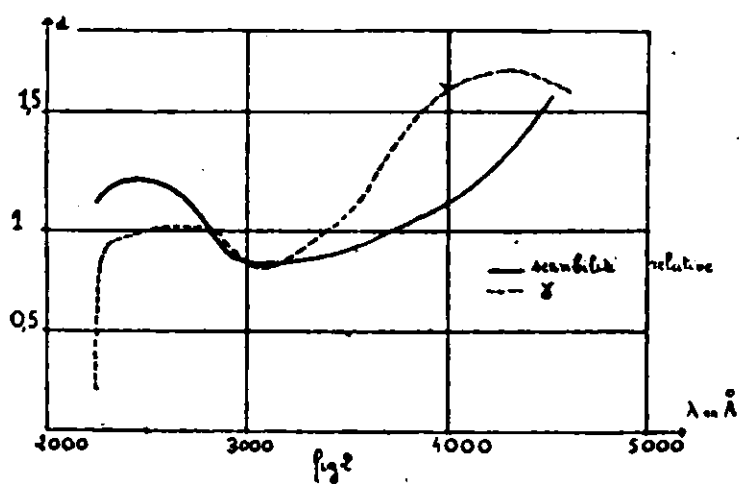


Fig. 2

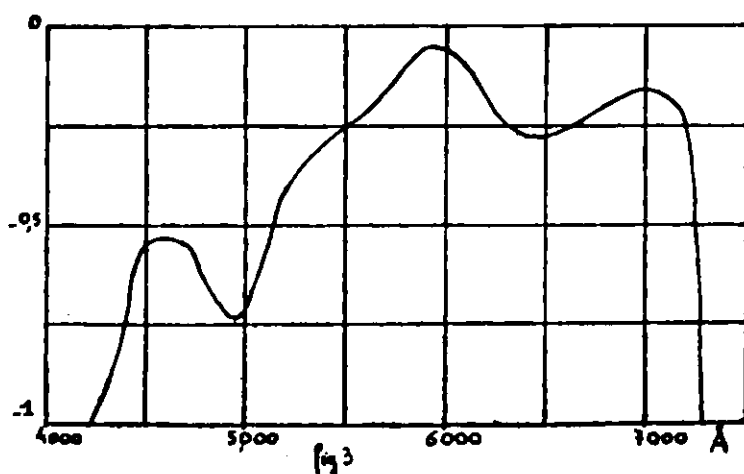


Fig. 3

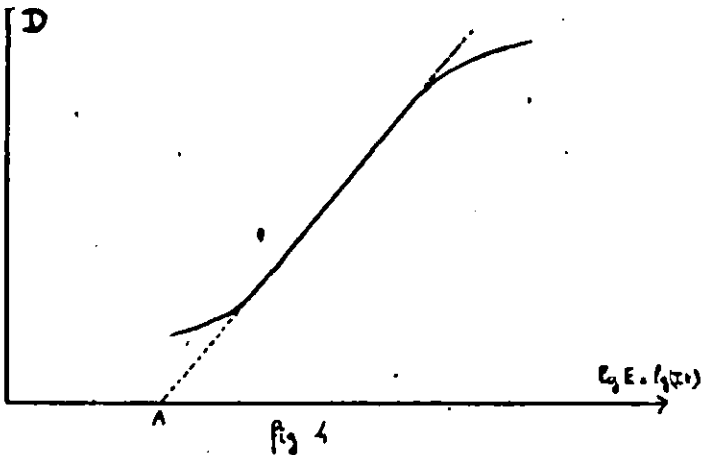
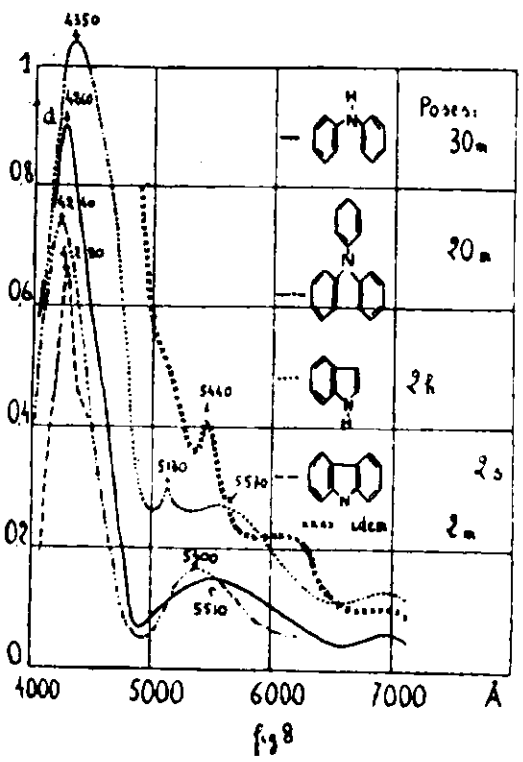
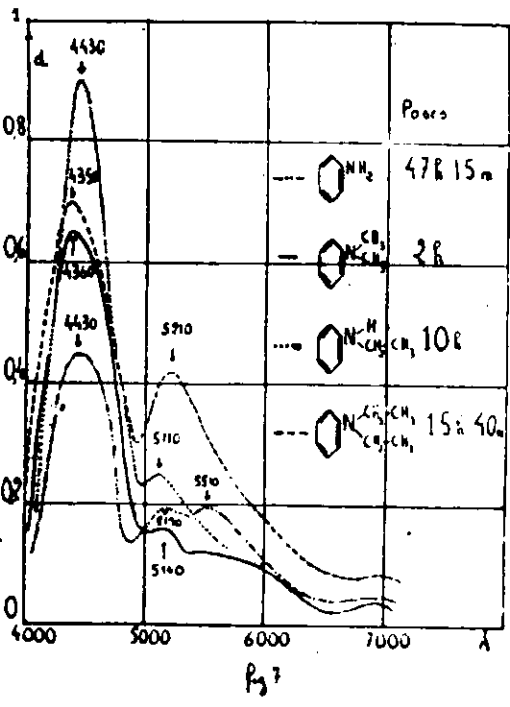
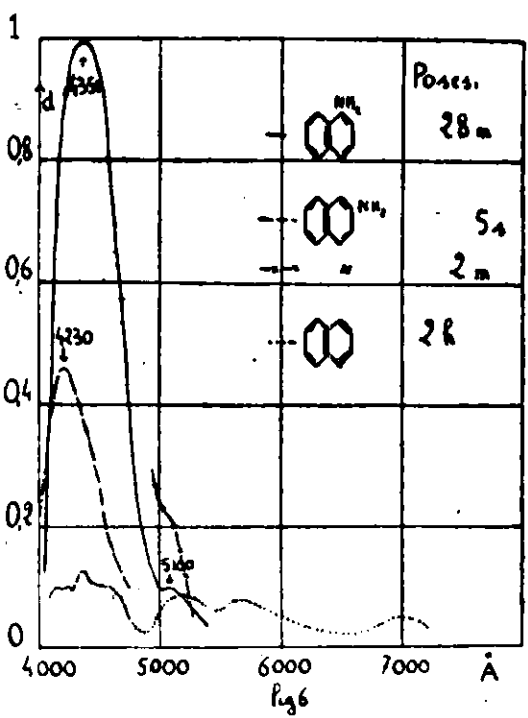
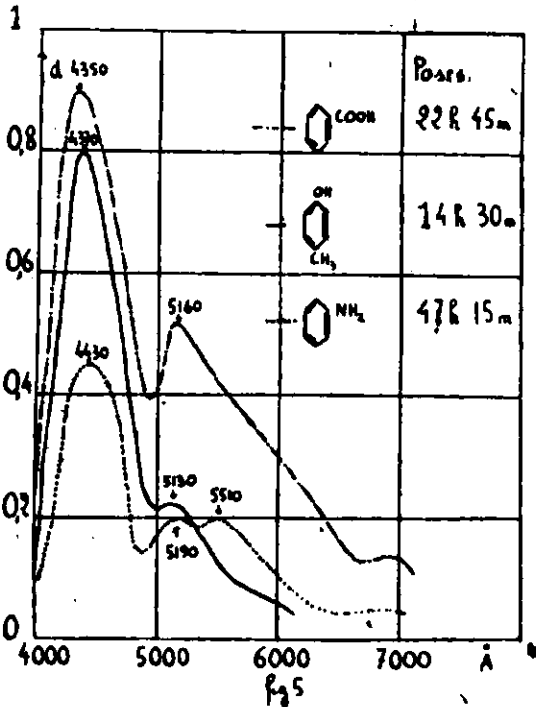
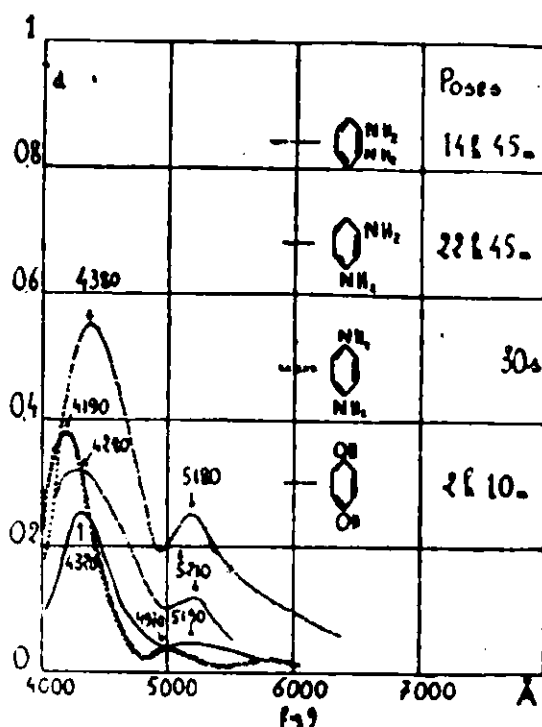


Fig 4





N° 146. — Fluorescence visible et structure chimique. II. — Amines aliphatiques et aromatiques extranucléaires; par M. Didier BERTRAND (11.6.45).

L'étude de différentes amines, autres que les anilines, montre que le spectre de fluorescence est différent suivant qu'il s'agit d'une amine primaire, secondaire ou tertiaire et qu'aucun de ces trois types n'appartient à celui de l'aniline.

En dehors d'une publication de Ley (1) sur quelques imides, on ne trouve pas dans la littérature scientifique de travail fait en vue de rechercher une relation entre la structure et la fluorescence de composés ne contenant pas de noyaux aromatiques et si l'on excepte quelques cas on ne trouve pas signalé que de tels corps puissent être fluorescents, ce qui tient sans doute à leur très faible intensité qui les a faits complètement négliger.

La préparation des amines aliphatiques et aromatiques extranucléaires pures présente plus de difficultés que celle des anilines, aussi certaines d'entre elles ont dû être étudiées sous forme de chlorhydrates. On sait (voir le mémoire n° III) que la formation de sels influe sur la fluorescence, mais l'étude comparative nous permettra quand même de tirer un certain nombre de conclusions.

Amines primaires. — Les premiers termes des monoamines aliphatiques sont trop peu fluorescents pour qu'il soit possible avec l'appareillage dont je disposeis de pouvoir en faire le spectre. La phénylméthylamine et la phényléthylamine (fig. 1) présentent, au contraire, une intensité suffisante, ces deux spectres, assez semblables entre eux, sont, par contre, très différents comme type de celui des anilines (voir mémoire n° I). La phényléthylamine est environ moitié moins fluorescente que la phénylméthylamine, mais si l'on passe à la dibenzylamine, le spectre change complètement par un déplacement général vers le violet (fig. 1) en même temps que l'intensité de fluorescence croît considérablement. (La trop grande différence des spectres ne permet pas de faire des comparaisons correctes d'intensité.)

Amines secondaires. — Cette différence de spectre entre la dibenzylamine et les phényl-méthyl et -éthylamine fait penser que le type de spectre des amines secondaires est différent et plus intense que celui des amines primaires. Ici encore les premiers termes sont trop peu fluorescents, et il faut arriver à la N-dipropylamine pour avoir une intensité suffisante et l'on voit (fig. 2) que le spectre de celle-ci est du même type que celui de la dibenzylamine, mais cette dernière substance est 61 fois plus fluorescente que la première.

Si la N-diéthylamine n'est presque pas fluorescente il n'en est pas de même de son chlorhydrate (fig. 2), contrairement à celui de la N-diméthylamine, peu fluorescent. Le type de spectre obtenu est intermédiaire entre celui des diamines-bases

et des anilines-bases; nous verrons ultérieurement ce qu'il faut penser d'un tel fait. *Amines tertiaires.* — Le spectre du chlorhydrate de triméthylamine (fig. 3) est du type de celui de l'aniline, alors que celui du chlorhydrate de triéthylamine est du type des monoamines non aromatiques juxtanucléaires. Comme le spectre de la base est ici (fig. 3) d'un type peu différent de celui du chlorhydrate, on peut penser qu'il en est de même pour la triméthylamine et il faut alors admettre que ce dernier corps se polymérise pour donner des produits cyclisés.

Quand on passe de la triéthylamine à la tributylamine (fig. 3), il semble qu'il y ait dans la molécule une modification profonde, cette dernière amine se rapproche en effet de la triméthylamine; on peut d'ailleurs admettre qu'elle provoque seulement la disparition de la bande en 5.600 Å, l'énergie lumineuse croissant par contre dans la bande 4500-4600 Å.

Ammonium quaternaire. — Cette façon de penser se justifie si l'on examine le spectre de l'azote quaternaire dans le chlorhydrate de choline (fig. 4), la bétaline, par contre, se rapproche de la di-N-éthylamine et des anilines, mais il faut y voir là l'influence du groupement acide, influence qui serait étudiée plus en détail ultérieurement (mémoire n° 4).

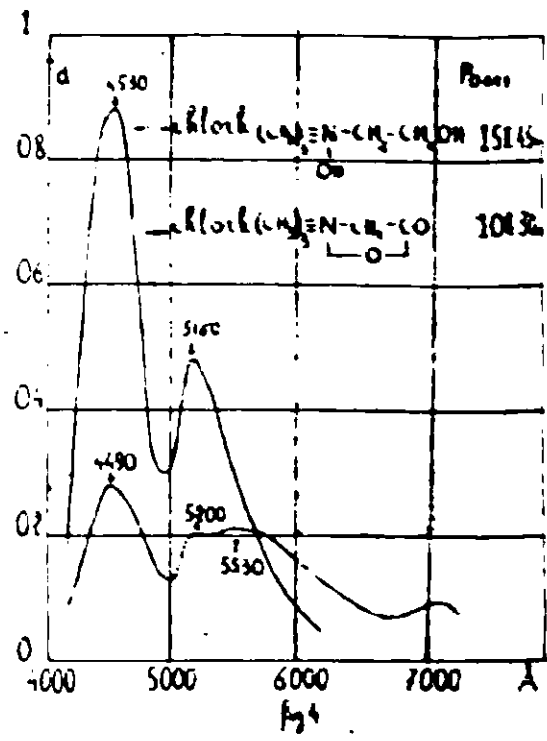
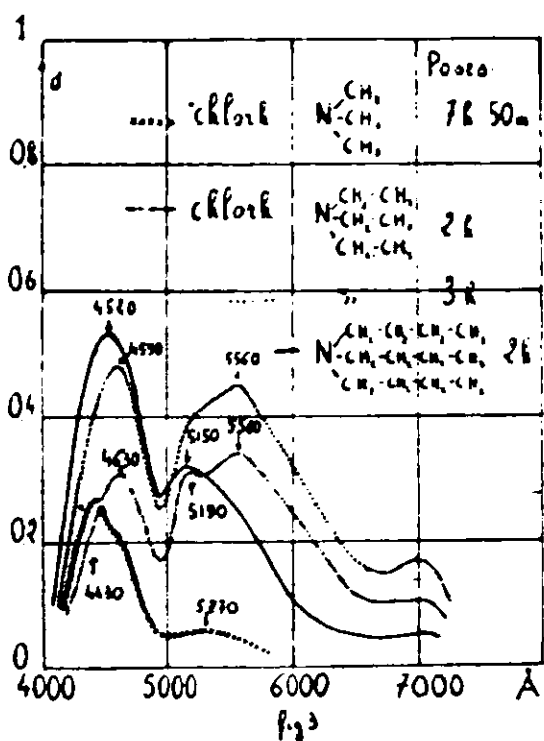
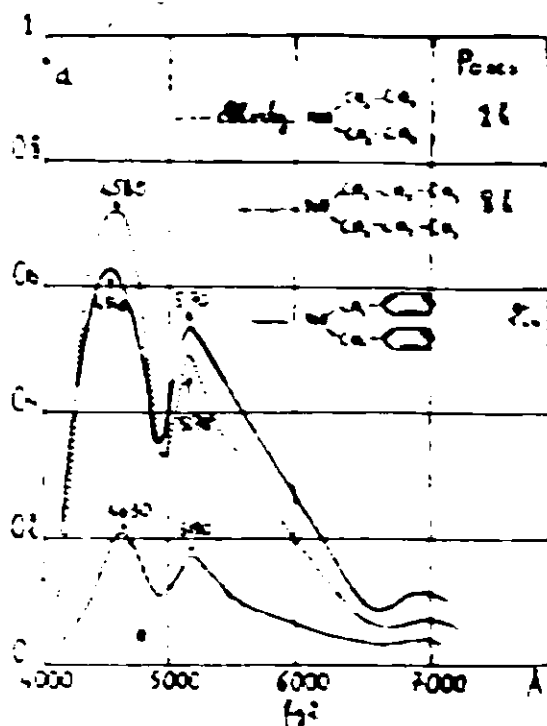
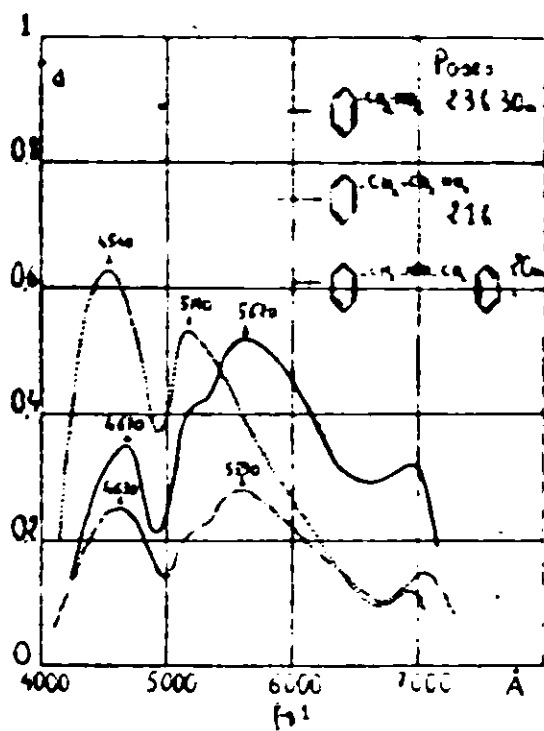
Diamines. — Le chlorhydrate d'éthylènediamine (fig. 5) donne un spectre différent de celui du mono, di et triamines, mais assez analogue à celui du chlorhydrate de pipérazine ou de la pipérazine elle-même.

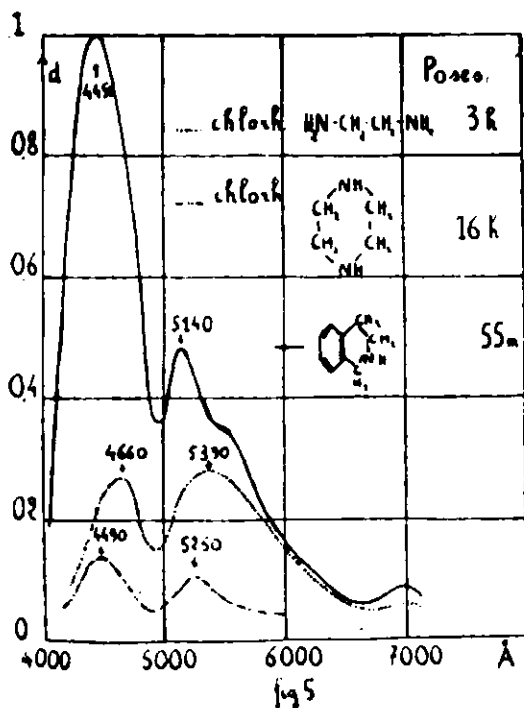
Amines cycliques. — Ce dernier fait incite à penser que le spectre des monoamines cycliques pourrait être du même type que celui de la monoamine non cyclique correspondante. Ley et Enghardt (2) dans leur étude sur la fluorescence ultraviolette en solution ont par une extension de leurs résultats portant exclusivement sur la quinoléine et l'isoquinoléine, déclaré que les dérivés du premier de ces corps se rattachent à l'aniline et du second à la phénylméthylamine dont il n'apparaît pas qu'ils aient étudié la fluorescence. Nous avons déjà vu que la tétrahydroquinoléine (mémoire n° 1) est trop peu fluorescente dans le visible pour que j'ai pu en prendre le spectre, le tétrahydroisoquinoléine présente, au contraire (fig. 6), une belle fluorescence dont le spectre appartient au type de celui des anilines, contrairement à l'hypothèse de Ley et Enghardt.

En raison des circonstances, ce dernier corps n'a pas pu être préparé par réduction catalytique de l'isoquinoléine comme l'avait été la tétrahydroquinoléine à partir de la quinoléine. Comme la réduction par le sodium ou le zinc laisse toujours une certaine proportion d'isoquinoléine non réduite et que celle-ci qui est très fluorescente est presque impossible à éliminer complètement, la tétrahydroisoquinoléine a été faite suivant la technique de Pictet et Spengler (3) par cyclisation de la phényléthylamine en présence de méthylal. Divers auteurs ont montré que cette réaction n'est pas aussi simple que Pictet et Spengler l'avaient pensé (en particulier Kondo et Ochiai) (4) et l'on peut se demander si le spectre de la base étudiée correspondait bien à la tétrahydroisoquinoléine. L'étude comparative des chlorhydrates fournit, ainsi que nous le verrons, dans un autre mémoire, une réponse affirmative, mais il faut observer que pour obtenir deux dixièmes de cm² de la base il m'a fallu partir de 5 g du produit brut.

Conclusion. — Contrairement aux amines aromatiques juxtanucléaires qui possèdent toutes le même type de spectre, les amines aliphatiques et aromatiques extranucléaires, qui se comportent de la même façon, à l'intensité près, ont un type de spectre différent suivant qu'il s'agit d'une amine primaire, secondaire, tertiaire ou d'un azote ammonium quaternaire et l'on peut dire que pour un même radical de même que pour les anilines, l'amine tertiaire est plus fluorescente que l'amine secondaire et celle-ci que la primaire, mais ceci n'est pas exact pour les chlorhydrates. On peut, par extension, étendre ces faits aux premiers termes de chaque série dont la fluorescence est très faible mais pas nulle.

(1) LEY, Ber., 1913, 46, 327. — (2) LEY et ENGHARDT, Z. für Phys. Chem., 1910, 74, 1. — (3) PICTET et SPENGLER, Ber., 1911, 44, 2080. — (4) KONDO et OCHIAI, in Chem. Ab., 1923, 17, 3032.





N° 147. — Fluorescence visible et structure chimique. — III. Double liaison à l'azote et chlorhydrates d'amines; par M. Didier BERTRAND (11.5.45).

Les bases azotées dans lesquelles l'azote est engagé dans une double liaison présentent un spectre de fluorescence typiquement différent de celui des amines. La comparaison de divers corps permet de dire que la formule de Körner seule s'accorde avec ces résultats pour le noyau pyridique.

Les chlorhydrates de bases permettent non seulement de distinguer les différentes amines, mais aussi de mettre à part la quinoléine et l'isoquinoléine.

Admettons la formule de Körner:



qui est la plus généralement

adoptée pour représenter la pyridine et voyons si elle correspond à ce que la fluorescence permet de prévoir. Ley et Engelhardt (1) déclarent que ni la pyridine, ni son chlorhydrate ne présentent de fluorescence ultraviolette ou visible. En réalité la pyridine possède une faible fluorescence visible (fig. 1) d'un type nouveau par rapport à ceux des bases azotées que j'ai étudiées antérieurement (voir mémoire I et II). La quinoléine (fig. 4) et surtout l'acridine ont des spectres de même type mais d'intensité très variables, alors que l'isoquinoléine (fig. 4) s'éloigne un peu, la bande principale de fluorescence se rapprochant des courtes longueurs d'ondes. Ici encore (voir mémoire II) les affirmations de Ley et Engelhardt (1) relatives au rapprochement avec l'aniline pour la quinoléine et avec la phénylméthylamine pour l'isoquinoléine se révèlent inexacts comme nous l'avons déjà vu à propos de la tétrahydroisoquinoléine.

Intensité relative

Pyridine	1
Quinoléine	1
Acridine	50
Isoquinoléine	17

Quand on cherche à voir si les bases de Schiff ont le même type de fluorescence que la pyridine on constate que si l'azote n'est pas directement lié d'un noyau benzénique, la base présente une certaine fluorescence visible (fig. 2). Mais si le spectre de la N-benzylphénylméthanimine est bien analogue à celui de la pyridine, celui de la N-butyl-phényl-méthanimine se rapproche des amines secondaires. Par contre, les bases de Schiff, dont l'azote est directement lié à un noyau benzénique ou naphthalénique, ne sont pas du tout fluorescents, dans le visible, ce sont même les seuls corps parmi tous ceux que j'ai étudiés dans cette série de mémoires, qui ne présentent aucune fluorescence visible.

Si, au lieu de prendre la base libre, on utilise le chlorhydrate il n'en est plus du tout de même : ces sels sont assez fortement fluorescents (fig. 3) avec un type de spectre assez analogue à celui de la pyridine, le rapprochement est bien meilleur en faisant la comparaison avec le chlorhydrate de pyridine, ce qui tendrait à confirmer que la pyridine possède bien la formule de Körner et non celle de Riedel-Hantzsch :



Le chlorhydrate d'acridine et celui de la N-benzyl-phénylméthanimine peuvent aussi être considérés comme donnant un spectre de fluorescence du même type que le chlorhydrate de pyridine (fig. 4 et fig. 3), mais il n'est plus du tout de même pour la quinoléine et l'isoquinoléine dont le spectre de fluorescence des chlorhydrates, surtout pour le premier, appartiennent au type de spectre de l'aniline-base (fig. 4). fait très remarquable tendant à prouver que si les bases peuvent bien être représentées par la formule classique, il ne peut plus du tout en être de même pour les chlorhydrates.

	Intensités relatives
Chlorhydrate de pyridine	1
Chlorhydrate d'acridine	58
Chlorhydrate de la N-phényl-phényl-méthanimine ...	8
Chlorhydrate de la N-anthracène-phénylméthanimine.	288

Devant de tels faits voyons quelle est la différence entre les chlorhydrates et les bases azotées en général. Principalement à la suite des travaux de Ley et Gräfe (2) on considère que la salification d'un amine aromatique conduit à un affaiblissement de la fluorescence dont le spectre tend à se rapprocher de celui du carbure. Cette affirmation résulte de la comparaison des spectres obtenus en solution alcoolique entre la β -naphthylamine et de ce même corps additionné de quantités croissantes d'acide chlorhydrique. Ces deux auteurs ont ainsi constaté que le spectre est déplacé vers les petites longueurs d'ondes en même temps qu'il s'affaiblit. Si au lieu d'opérer en solution, on opère comme je l'ai fait sur les produits purs, on constate (fig. 5) que la base est 52 fois plus fluorescente que le chlorhydrate, ce qui est en accord avec le résultat de Ley et Gräfe, mais le spectre du sel qui est du même type que celui de la base, très éloigné de celui du carbure, est au contraire déplacé vers les grandes longueurs d'ondes.

Le carbazole que l'on peut, nous l'avons vu (mémoire I), considérer comme dérivé de l'aniline a aussi son chlorhydrate (fig. 6) 22 fois moins fluorescent que la base, et la différence d'aspect des spectres très faible est aussi dans son ensemble déplacé vers les grandes longueurs d'onde.

L'observation que Ley et Engelhardt (1) avaient faite pour les amines primaires en solution : à savoir que le chlorhydrate est moins fluorescent dans l'ultraviolet que la base avait fait penser qu'il en était de même pour les autres amines et avait été étendu sans confirmation expérimentale à la fluorescence visible (3) malgré que Ley et Engelhardt l'avaient déjà constaté comme fausse pour l'isoquinoléine et la tétrahydroquinoléine.

Si ce fait est exact pour la pipérazine (fig. 6) nous avons déjà vu que la tri-N-éthylamine (mémoire II) (fig. 3) infirme la généralité du fait pour les substances solides. L'intensité de fluorescence de la base et du chlorhydrate sont en effet sensiblement les mêmes et leurs spectres diffèrent peu entre eux. Il en est de même sur ce dernier point de la pyridine, mais le spectre du sel est ici trois fois plus intense que celui de la base. Voyons ce qui se passe dans d'autres cas : les chlorhydrates de N-éthylaniline, de di-N-éthylaniline et de phényléthylamine donnent le même type que le spectre que celui des amines tertiaires bases. Les sels étant notablement plus fluorescents que les bases (fig. 7 et mémoire I; fig. 6 et mémoire II; fig. 1). Dans ces trois cas la variation du spectre correspond à un déplacement vers les grandes longueurs d'ondes.

Nous avons vu que la tétrahydroquinoléine n'était pratiquement pas fluorescente dans le visible, son chlorhydrate est, au contraire, assez fortement fluorescent (fig. 8) et donne le type de spectre se rapprochant de celui du chlorhydrate de phényléthylamine. Fait très remarquable, le chlorhydrate de tétrahydroisoquinoléine se rapproche, beaucoup plus à ce point de vue, du chlorhydrate de phényléthylamine que ne le fait le chlorhydrate de tétrahydroquinoléine, ce qui donnerait en première apparence à penser que l'hypothèse de Ley et Engelhardt (1) relative au rapprochement entre aniline et quinoléine d'une part, phényléthylamine et isoquinoléine d'autre part, que j'ai eu l'occasion d'infirmer au début de ce mémoire et dans le mémoire II, pourrait être vraie dans certains cas, mais si l'on se rappelle

que le spectre des chlorhydrates de N-méthylaniline et de phényléthylamine sont très voisins on ne peut plus penser de même.

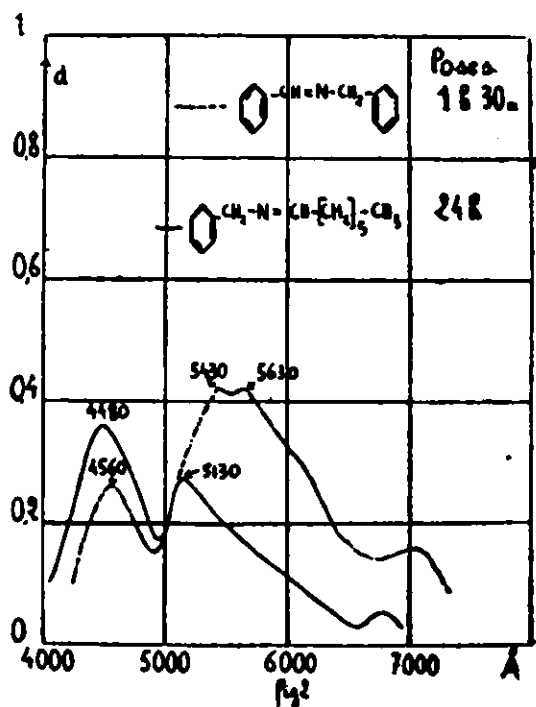
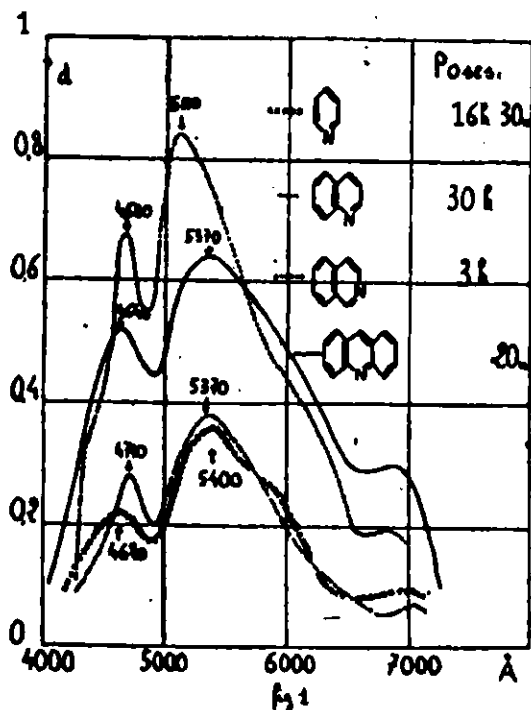
Conclusions. — Toutes bases où l'azote est engagée dans une double liaison donnent un spectre de fluorescence visible d'un type différent de celui des autres bases azoté, que l'azote soit ou non engagé dans un cycle. Les chlorhydrates, par contre, sont différents suivant que l'azote est engagé dans un cycle accolé ou non à un cycle benzénique: dans le second cas le spectre du sel, légèrement déplacé vers les grandes longueurs d'onde, est plus intense que celui de la base et dans le premier, tout en restant plus intense le spectre est déplacé vers les courtes longueurs d'ondes pour se rapprocher du type de spectre de l'aniline base.

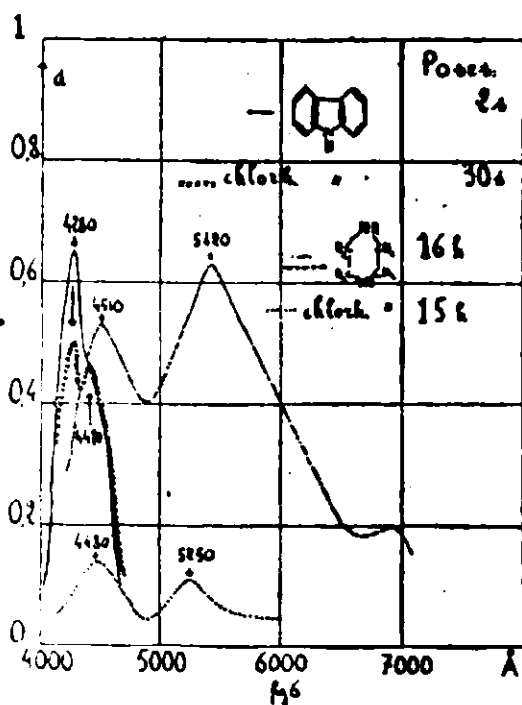
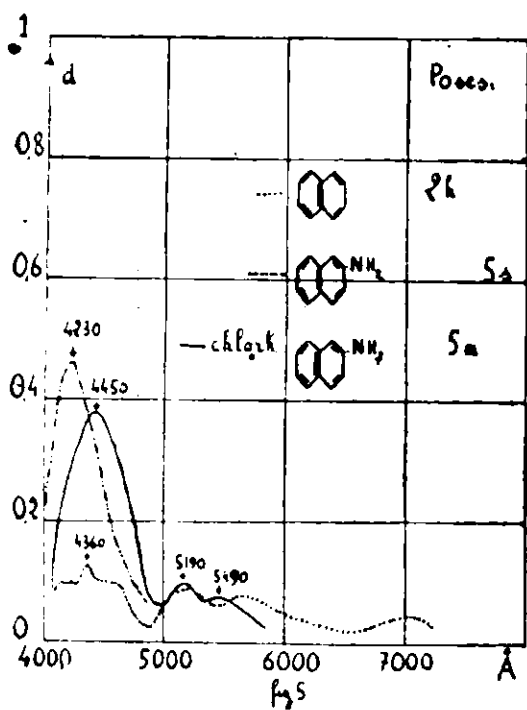
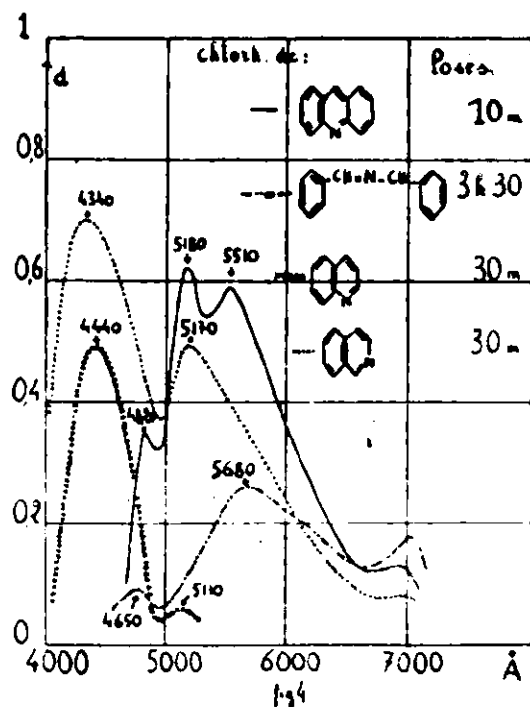
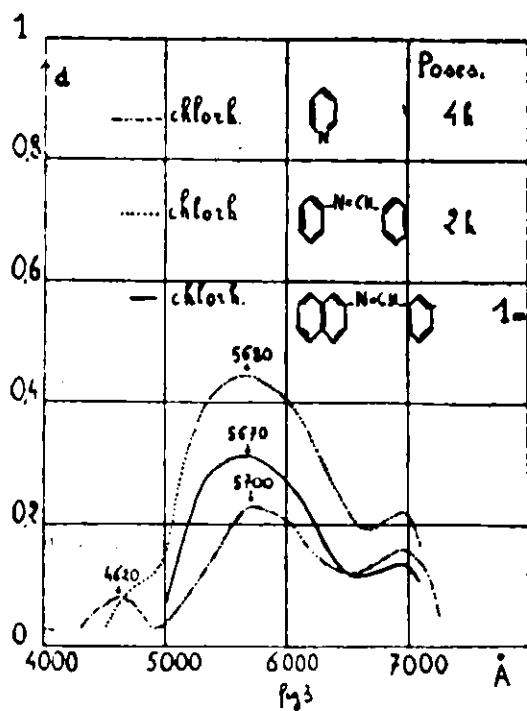
D'une façon plus générale les chlorhydrates des amines sont déplacés vers les grandes longueurs d'ondes. Si les chlorhydrates d'aniline non substitués sont moins fluorescents que les bases, il n'en est plus de même pour les anilines mono et surtout disubstituées qui se comportent comme des amines aliphatiques ou aromatiques juxta-nucléaires non cycliques où dans aucun cas les sels ne sont moins fluorescents que les bases pour être, au contraire, en général beaucoup plus fluorescents.

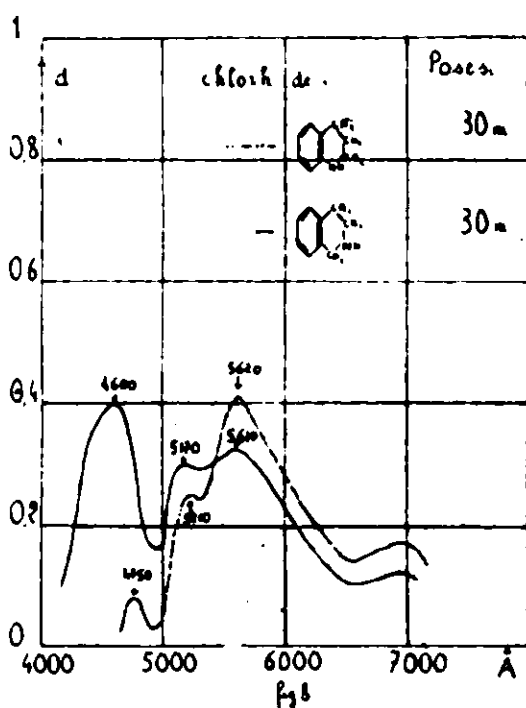
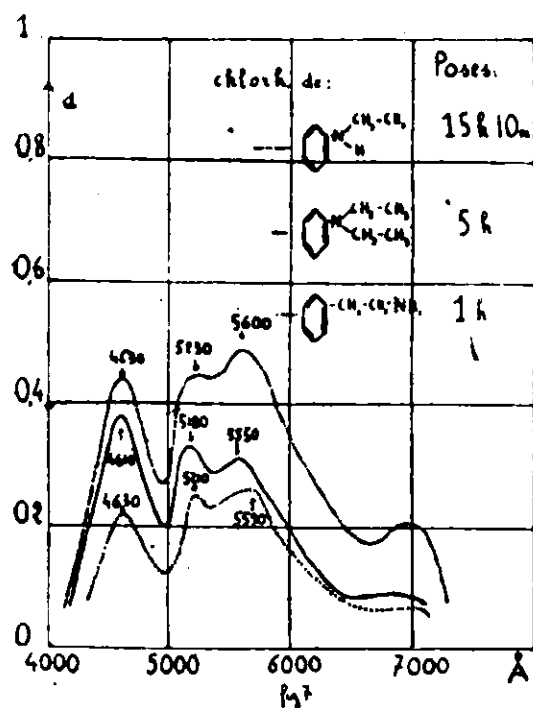
Pour les amines cycliques le chlorhydrate peut être moins fluorescent que la base.

Enfin les faits exposés confirment pour la pyridine, la quinoléine, l'acridine et l'isoquinoléine, la formule de Körner pour le noyau pyridique des bases mais montre au contraire une différence de structure pour les chlorhydrates qui se rangent en deux groupes différents.

(1) LEY et ENGELHART, *Z. für phys. Chem.*, 1910, 74, 1. — (2) LEY et GRAFE, *Z. anorg. Chem.*, 1910, 8, 294. — (3) HEINRICH, *Les théories de la chimie organique*. Traduction. Paris, 1925.







N°148. — Fluorescence visible et constitution chimique. — IV. Influence d'un groupement carboxyle sur le spectre de fluorescence visible des amines; par Didier BERTRAND (11.6.45).

Contrairement à la conception classique, le groupe carboxyle ne peut pas être considéré comme diminuant, en général, fortement l'intensité de la fluorescence, il augmente au contraire fortement pour tous les acides aminés non cycliques, par contre en général le spectre est bien déplacé vers les grandes longueurs d'onde, mais pas dans le sens classique où l'on considérerait que le spectre passait de l'ultraviolet au visible.

Le groupe carboxyle est considéré classiquement comme diminuant fortement l'intensité de la fluorescence (1) et déplaçant le spectre vers les grandes longueurs d'onde. En réalité, cette conception n'est basée que sur fort peu de cas et nous allons voir qu'elle n'est pas applicable aux acides aminés. On se basait surtout sur les acides *o*-aminobenzolique et *o*-phénolbenzolique dont la fluorescence, assez intense, est presque exclusivement visible alors que l'aniline et le phénol ont une très forte fluorescence ultraviolette. Très arbitrairement cette variation avait été attribuée exclusivement aux fonctions amine et phénol, or nous avons vu (mémoire 1) que l'aniline, le phénol et l'acide benzolique sont en fait fluorescents dans le visible et avec le même type de spectre, leurs intensités relatives étant dans la proportion de 1, 7, 6 montrent que dans le cas de l'acide *o*-aminobenzolique il est bien difficile de dire *a priori* si la fluorescence provient de la fonction amine ou de la fonction acide; il est plus logique de penser que la fluorescence vient des deux fonctions et qu'il se passe quelque chose d'analogue du cas des dianilines (ou vraisemblablement des diacides benzoliques). Il faut faire remarquer à ce sujet que Kauffmann (2), dans son étude sur la répartition efficace du groupe fluorophore, écrit que si l'acide *o*-aminobenzolique est fluorescent, l'acide en para ne le sera pas, ce qui est complètement infirmé par l'expérience. En fait les choses ne sont pas aussi simples car si l'acide *p*-aminobenzolique (fig. 1) se comporte bien suivant l'hypothèse faite, l'acide en ortho (fig. 1) s'en éloigne, non seulement par son intensité 9 fois plus forte que celle du para, contrairement aux dianilines, et 167 fois celle de l'aniline, mais aussi par le fait que son spectre s'il appartient bien au même type que celui de l'aniline et de l'acide benzolique est déplacé vers le rouge (fig. 1). L'acide en méta presque aussi peu fluorescent que l'acide benzolique lui-même, possède un spectre de fluorescence encore plus différent, intermédiaire entre celui des mono et des diamines non aniline.

Ces résultats sont différents de ceux que Kowals et Dzierzbich (3) avaient observé en solution alcoolique 0,05 N et à la température de l'air liquide, car si dans ces conditions l'acide en para est plus fluorescent que l'acide en méta, l'acide en ortho donne un spectre qui s'étale moins vers le rouge que celui des deux autres.

L'acide nicotinique (fig. 1) donne, au contraire, de l'acide *m*-aminobenzolique

un spectre de même type que celui donné par la pyridine, mais déplacé vers le rouge et plus intense.

Voyons, avec d'autres acides aminés, si ces faits se généralisent et s'il est possible d'en déduire une règle. Alors que le phényl-méthylamine était peu fluorescent (mémoire II, fig. 1), l'acide phényl α -aminoacétique l'est assez fortement (fig. 2) mais le spectre n'appartient pas au même type et est déplacé vers les courtes longueurs d'ondes pour se rapprocher du type des diamines. Or l'acide phényl-propionique, déjà assez fluorescent dans le visible, possède le même type de spectre que les monoamines, ce qui prouve que le carboxyle se comporte exactement comme la fonction amine primaire, puisque ce groupement soit directement lié à un noyau benzénique ou à un radical aliphatique, il donne le même spectre que celui que donne le groupement amine primaire directement lié à un noyau benzénique ou à un radical aliphatique suivant le cas. L'acide phényl α -aminopropionique (fig. 2), très fluorescent, comme l'acide phényl- α aminoacétique, s'éloigne du type de l'amine primaire (ou de l'acide aliphatique ou aromatique juxtanucléaire) pour donner également un spectre se rapprochant du type des diamines.

Par contre, l'acide tétrahydroisoquinoléine- α -carbonique (fig. 2) suit la règle classique : il est notablement moins fluorescent que la base correspondante et son spectre, qui est déplacé vers le rouge, ne peut plus être rapproché de celui des diamines. Cet acide a été obtenu par synthèse suivant la technique de Pictet et Spengler⁽⁴⁾.

Les premiers termes de ces amines primaires aliphatiques n'étaient pas assez fluorescents pour que je puisse en terminer le spectre, mais par extrapolation avec les faits exposés dans le II^e mémoire de cette série, on peut admettre que leur spectre est du même type que celui de la phénylméthylamine et, par extension, on peut aussi penser que le spectre de fluorescence des premiers termes des acides α -aminés doit être du même type que celui donné par l'acide phényl- α aminoacétique, ce que l'expérience prouve être exact (il faut naturellement, par la pensée, établir la courbe vraie en tenant compte du minimum de sensibilité des plaques photographiques utilisées en 4920 Å) (voir mémoire I).

Le glyocolle ou acide α -aminoacétique est d'une fluorescence presque aussi intense que l'acide phényl-aminoacétique et possède le même type de spectre (fig. 3).

La forte fluorescence du glyocolle a été niée par divers auteurs (5), mais différents échantillons repurifiés m'ont donné les mêmes résultats et je remercie vivement M. Viscontini qui a mis à ma disposition des cristaux de glyocolle de plusieurs dizaines de millimètres cubes et spécialement repurifiés.

L'alourdissement du radical R de l'acide α aminé : $R-CH(NH_2)-COOH$ modifie le spectre en le déplaçant vers les grandes longueurs d'ondes et dans l'ensemble l'intensité de la fluorescence décroît (fig. 3) avec toutefois une conversion entre la valine et la leucine.

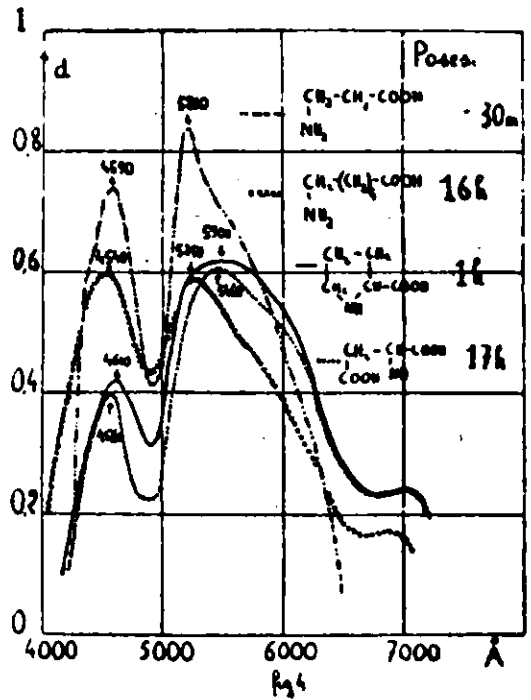
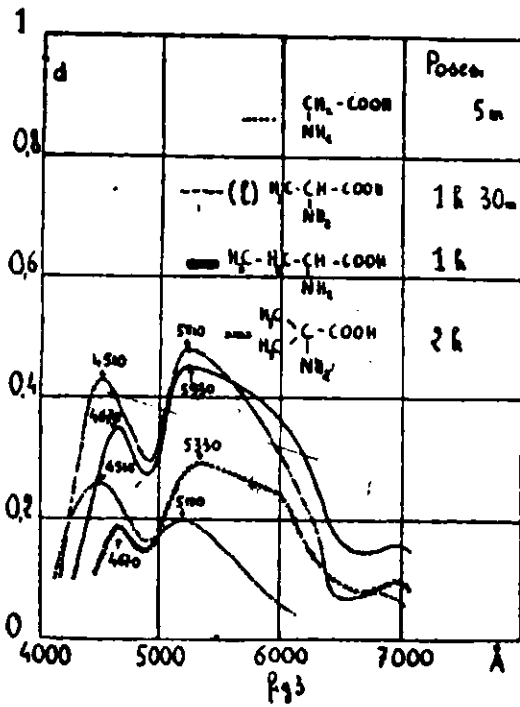
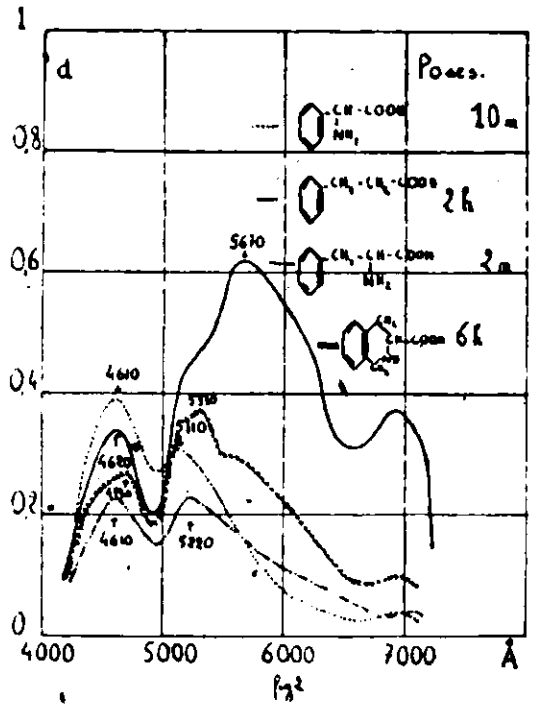
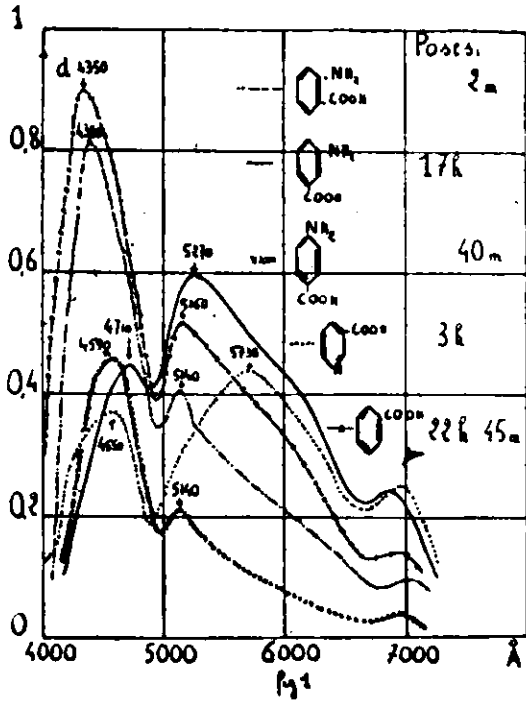
De façon analogue quand on éloigne les fonctions amine et acide (*) (fig. 4), le spectre change peu pour la position des maximums quand ces fonctions s'éloignent et, fait surprenant, la cyclisation dans la proline, ne donne pas un spectre du type d'acide, mais bien d'un type très différent plutôt voisin de l'acide aspartique, prouvant ainsi que ce déplacement vers les grandes longueurs d'ondes ne doit pas être attribué à un enroulement de la molécule.

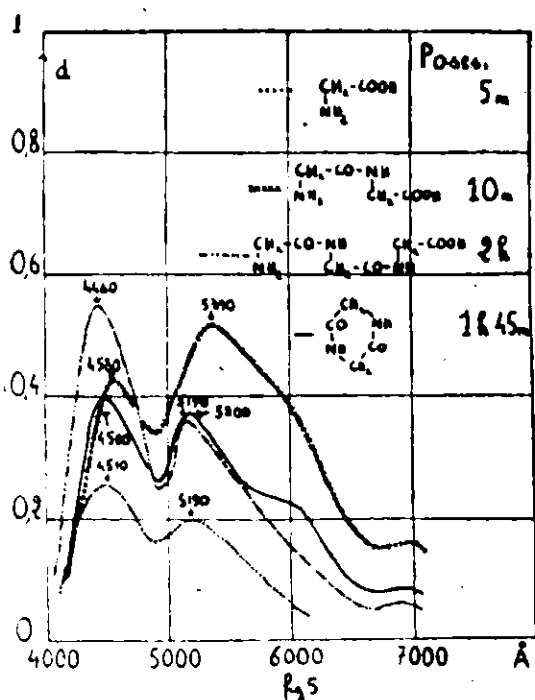
Enfin le doublement ou le triplement de la molécule de l'acide aminoacétique, soit en chaîne droite, soit en cycle pipérazinique (fig. 5) nous montre que le type primitif du spectre est conservé, en gros.

En conclusion la règle classique suivant laquelle le groupement carboxyle diminuerait fortement l'intensité de la fluorescence est complètement inexact pour les acides aminés puisque, de tous ceux qui ont été étudiés, seul l'acide tétrahydroisoquinoléine α -carbonique fait exception au fait que les acides aminés sont plus fluorescents que les amines correspondantes. Par contre, le spectre est bien, en général, déplacé vers les grandes longueurs d'ondes, l'acide o-aminobenzolique faisant exception. Et malgré que le groupement carboxyle se comporte, au point de vue de la fluorescence, comme le groupement aminé, les amino-acides ne se comportent pas, en général, comme les diamines ou les diacides correspondants.

(1) ANDANT, in *Traité de chimie organique* publié sous la direction de Grignard, 1936, II, 333; LEY et ENOELHARDT, *Z. für phys. Chem.*, 1910, 74, 1. — (2) KAUFFMANN, *Monographie*, Stuttgart, 1906, in Andant, *loc. cit.* — (3) KOWALS et DZIERZEICH, *C. R. Ac. Sc.*, 1911, 152, 813. — (4) PICTET et SPENGLER, *Ber.*, 1911, 44, 2030. — (5) In Dhéré. *La fluorescence en biochimie*, p. 96, Paris, 1937.

(*) Je remercie M. Viscontini de l'acide ϵ -amino-caproïque.





N° 149. — Fluorescence visible et constitution chimique. — V. Influence du groupement hydroxyle sur la fluorescence des amines et amino-acides; par M. Didier BERTRAND (11.5.46).

Les phénols amines et alcools amines donnent en général un spectre de fluorescence visible du même type et l'opinion classique suivant laquelle la fonction phénolique provoquerait une forte augmentation de la fluorescence et un déplacement vers les grandes longueurs d'ondes n'est pas générale et représente l'exception pour les substances étudiées ici.

Envisageons d'abord le voisinage de la fonction alcoolique qui se trouve réalisée dans les éphédrines : l'hydroxyle alcoolique de l'isoéphédrine racémique (fig. 1) modifie le spectre de la phénylméthylamine en le déplaçant vers les courtes longueurs d'ondes et en diminuant l'intensité, mais l'on pourrait se demander si cette modification n'est pas due aux méthyls introduits dans la molécule. Or, les spectres des chlorhydrates de la nor-éphédrine racémique, de l'éphédrine gauche et de la N-méthyléphédrine (fig. 1) prouvent que non, puisque l'on retrouve sensiblement les mêmes bandes apparentes avec peu de variation dans leurs intensités relatives. D'après ce que nous avons vu (Mémoires I et III) la N-méthyléphédrine devrait être plus fluorescente que l'éphédrine et celle-ci que la nor-éphédrine, ce qui n'est pas, mais les modifications apportées par la fonction alcoolique sont assez faibles.

Chlorhydrates de :

Intensités relatives

Phényléthylamine	1
Isoéphédrine	0,45
nor-éphédrine	1
Ephédrine	0,17
N-méthyléphédrine	0,62

Il y a lieu de signaler que la purification de ces substances est extrêmement difficile et M. Fourneau qui a eu l'obligeance de me les donner m'a signalé que la nor-éphédrine pouvait contenir un peu de nor-pseudo-éphédrine, mais étant donné les types de spectres la conclusion ne s'en trouve pas modifiée.

L'hydroxyle-phénolique se comporte peu différemment. Nous savons déjà (Mémoire I) qu'il donne le même type de spectre de fluorescence que l'aniline et que les sels des anilines non substituées sont du même type que ceux de la base; ceux des anilines substituées sont au contraire du même type que ceux des di- et triamines en général (Mémoire III), or, le sulfate de N-méthyl-para-amidophénol (fig. 2) est très différent et ne correspond pas à ce que donnerait le sulfate de *p*-monométhyl-diaminobenzène, mais bien au contraire du même type que ceux du chlorhydrate d'éphédrines.

Il en est de même pour la tyramine (*p*-aminoéthylphénol) (fig. 3) dont le type de spectre obtenu, toujours analogue aux précédents est très éloigné d'un type de spectre de fluorescence phénolique. Il s'agit tout de même bien de l'influence de la fonction phénol, car le sulfate d'hordenine donne le même spectre (fig. 3) or, la base diffère de la précédente par une diméthylation à l'azote et nous savons que les spectres des sels d'amines correspondants ne sont pas aussi voisins.

	Intensités relatives
Chlorhydrate de :	
Phényléthylamine	1
Tyramine	1,2
Sulfate d'hordenine.....	0,2

Dans le chlorhydrate de mezcaline (3.4.5-triméthoxy β -phényléthylamine) on retrouve au contraire les bandes du chlorhydrate de la phényléthylamine, mais avec une autre répartition de l'énergie (fig. 3). Toutefois, le spectre reste encore attribuable à l'amine malgré la présence de trois fonctions méthoxyles et contrairement à l'observation d'Andant sur d'autres alcaloïdes s'il y a bien accroissement de la fluorescence le spectre n'est pas déplacé vers les grandes longueurs d'ondes, mais vers les courtes. Le chlorhydrate de l'homologue cyclisé de la mezcaline : la pellotine (8-hydroxy-6.7 diméthoxy-1.2 diméthyl-1.2.3.4 tétrahydroisoquinoléine) donne par contre un spectre de fluorescence très différent de celui de la tétrahydroisoquinoléine avec un déplacement important vers les grandes longueurs d'ondes et ne correspondant à aucun type de spectre étudié jusqu'ici mais non attribuable aux fonctions phénoliques (fig. 4). Si ce chlorhydrate se comporte à ce point de vue comme les alcaloïdes étudiées par Andant, par contre l'intensité est ici beaucoup plus faible que celle du chlorhydrate de tétrahydroisoquinoléine.

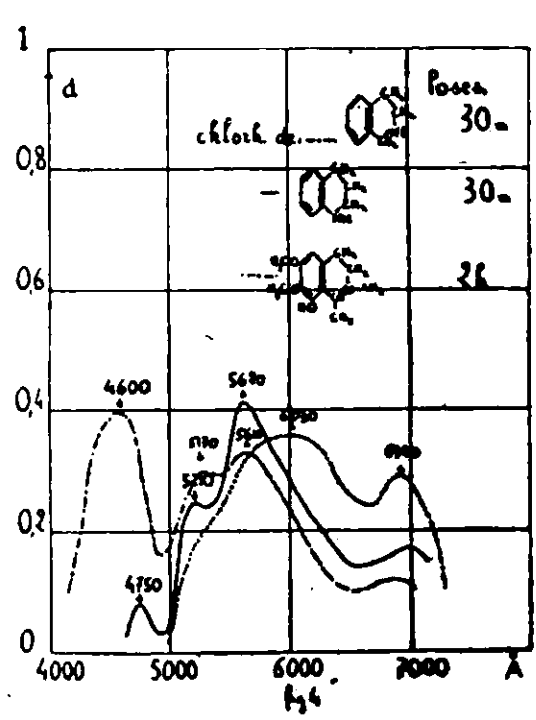
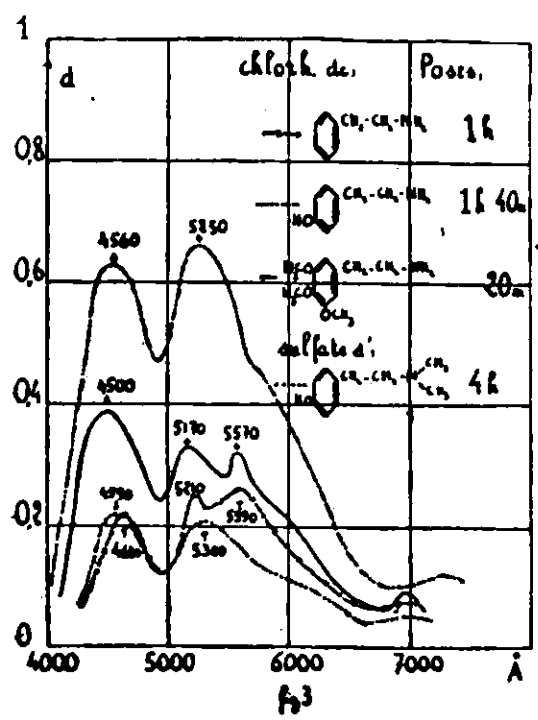
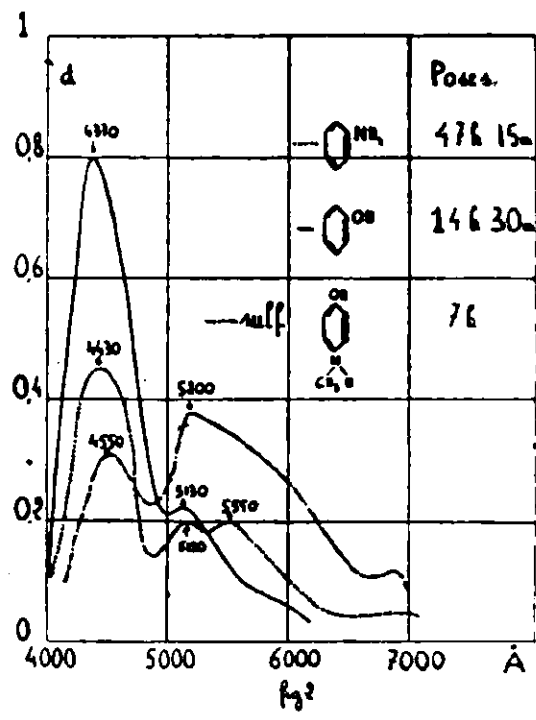
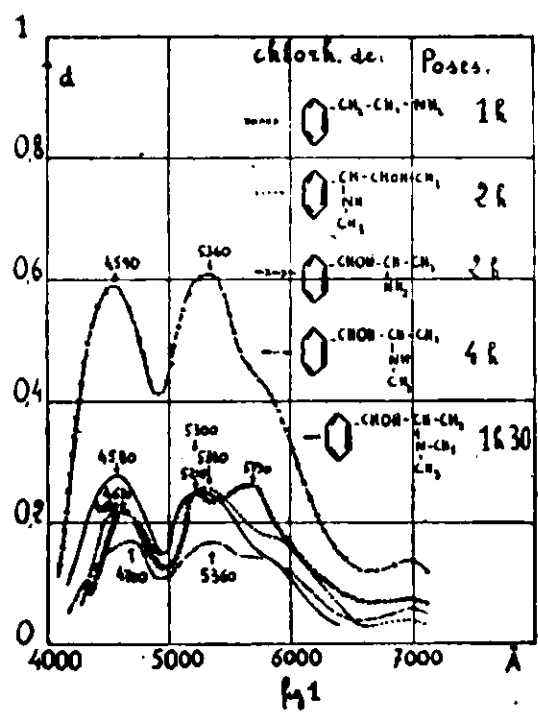
Par contre, la tyrosine (acide α -amino β -para hydroxyphényl propionique (fig. 5) s'éloigne complètement des faits antérieurement observés et l'on peut dire que sa fluorescence très faible est due à la fonction phénol et on peut justifier cette façon de voir en la bloquant spatialement par de l'iode. La diiodotyrosine (fig. 5) donne en effet un type de spectre de fluorescence dont la variation par rapport à la tyrosine est analogue à ce qui se passe pour la mezcaline. D'autre part, la dopa (acide 3.4-dihydroxy-phényl-1 α -amino butyrique) où les deux fonctions phénoliques sont voisines possède un type de spectre de fluorescence intermédiaire entre celui de la tyrosine et de la phénylalanine mais plus voisin de ce dernier et somme toute assez proche de celui des phénols amines que j'ai étudiés. Ce type de spectre exclut la possibilité qu'il soit dû aux fonctions phénoliques.

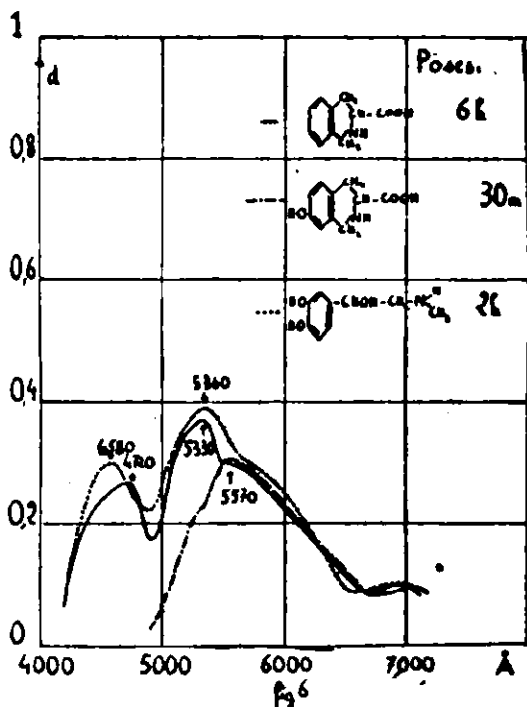
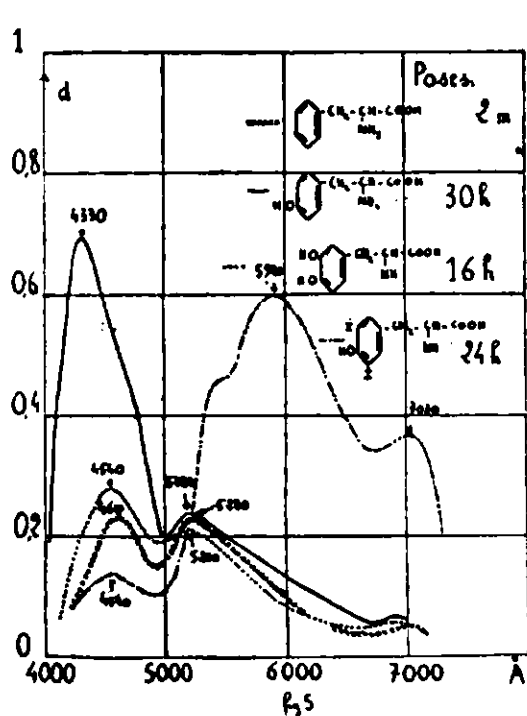
Ce comportement de la tyrosine ne peut être attribué au fait que la substance étudiée n'était pas pure car différents échantillons synthétiques ou naturels extraits de *Russula nigricans* se sont comportés de la même façon.

L'exemple de l'acide 7-hydroxy-1.2.3.4-tétrahydroisoquinoléine-3 carbonique (fig. 6) est très remarquable car ici l'intensité de fluorescence est très augmentée par rapport à l'acide 1.2.3.4-tétrahydroisoquinoléine 3-carbonique mais montre toujours un déplacement vers les grandes longueurs d'ondes qui ne correspond nullement à un spectre du type phénolique. Il faut faire remarquer que cet acide phénolique qui a été préparé suivant la technique de Pictet et Spengler (voir Mémoire IV) est très instable et s'oxyde facilement contrairement à l'acide non phénolique correspondant et il se peut que le spectre obtenu ne soit pas celui de la substance cherchée mais celui d'un dérivé d'oxydation.

L'adrénaline, enfin [(dihydroxy 3.4-phényl)-1-méthylamino-2-ethanol-1] donne un spectre de fluorescence (fig. 6) voisin de celui du chlorhydrate de tyramine prouvant encore ainsi que le type obtenu correspond au groupe des phénol-amines et alcoolamines.

Conclusion. — Le radical OH avait jusqu'ici été considéré comme provoquant une forte augmentation de la fluorescence et déplaçant le spectre vers le rouge (voir ANDANT, LEY et ENGELHARDT, *loc. cit.*, Mémoire IV). Cette opinion ne peut plus être considérée comme générale puisque nous avons vu qu'il peut y avoir au contraire une très forte diminution de la fluorescence (par exemple pellotine et surtout tyrosine), en outre, il y a souvent déplacement du spectre vers les courtes longueurs d'ondes et non vers les grandes. Les phénolamines et les alcool amines donnent en général le même type spectral, différent de ceux étudiés jusqu'ici et non attribuable aux hydroxyles malgré que la fonction phénol donne un spectre de fluorescence du même type que l'aniline, mais ici contrairement à ce qui se passe pour la fonction acide (Mémoire IV) la *p*-phénolaniline n'a pas un spectre de fluorescence du type aniline mais du type phénolamine aromatique juxtanucléaire que l'on peut d'ailleurs rapprocher de celui des acides α -amines.





N° 160. — Fluorescence visible et constitution chimique. — VI. Étude de quelques dérivés de l'indole et de la carboline; par M. Didier BERTRAND (11.6.46).

Outre la confirmation des points acquis dans les 5 premiers mémoires, il est possible de dire que, contrairement à ce qui se passe pour l'absorption ultraviolette, chaque partie de la molécule ne vibre pas pour son propre compte. Les grosses variations prévisibles que peuvent subir le spectre de fluorescence pour de faibles modifications de la molécule permet de dire que cette technique peut rendre d'utiles services pour l'étude des structures moléculaires.

L'étude de quelques substances plus complexes que celles que nous avons vues dans les cinq premiers mémoires va nous permettre d'étendre et de préciser les points acquis.

Nous avons déjà vu que l'indole pouvait être considéré comme un dérivé de l'aniline (fig. 1) et cette constatation reste vraie pour le carbazol mais le β -méthyl-indol (fig. 1) voit son spectre de fluorescence visible déjà profondément modifié et tend à se rapprocher du type de spectre des amines aromatiques extranucléaires.

Par rapport à l'indol, l'acide indol β -acétique (fig. 1) est beaucoup moins fluorescent, en même temps qu'il y a un déplacement général du spectre vers les grandes longueurs d'ondes. Il semblerait donc qu'ici la règle classique de l'action du groupement fonctionnel carboxyl, soit respectée, mais la comparaison des spectres de fluorescence de l'indole et du scatole laisse à penser que cette variation d'aspect est due à la chaîne en β et non à la fonction acide, en effet le tryptamine (β -aminoéthyl-3 indole) (fig. 2) n'est presque plus fluorescent et donne un spectre encore plus déplacé vers les grandes longueurs d'onde. Toutefois il importe de remarquer que le type de spectre obtenu avec ce dernier corps se rapproche de celui des amines primaires, pourtant il paraît difficile d'admettre qu'il soit dû à la fonction amine primaire car le chlorhydrate de tryptamine (fig. 2) qui est très fluorescent possède un spectre type amine aromatique avec la particularité que le maximum situé dans le violet est dédoublé comme si le chlorhydrate existait sous deux formes: indol et carbazol.

La cyclisation de la tryptamine conduisant à la tétrahydroharmane (fig. 5) donne à un spectre qui est nettement un spectre type amine et non aniline. Le spectre du chlorhydrate de la tétrahydroharmane (fig. 5) ne correspond plus du tout à celui du chlorhydrate de tryptamine mais à celui d'amine cyclique ou fait très remarquable à celui du chlorhydrate des bases azotées non cycliques où l'azote est lié par une double liaison.

La fixation d'un hydroxyle sur le noyau benzénique d'un dérivé diméthyle de la tryptamine (fig. 2) pour donner la bufotenine [hydroxy 5-(amino-diméthyl)-3 indole] conduit à un spectre moins intense que celui de la tryptamine mais appartenant nettement au type diamine secondaire, non aniline, donnant à penser que pectre n'est dû ni à l'azote indolique ni au phénol. Il conduit à admettre, en

accord avec les faits observés dans les IV^e et V^e Mémoires, que contrairement à ce qui se passe pour l'absorption ultraviolette, chaque partie de la molécule ne vibre pas pour son propre compte. Ce fait infirme encore une fois la règle classique de l'influence de la fonction phénolique (voir Mémoire V) qui est ici doublement violée. Toutefois, la base qui est l'échantillon original isolé par Wieland était assez coloré et par suite certainement pas pur.

Le tryptophane [acide indol(amino 3-, propyl 3-,)olique-3,] qui est assez fortement fluorescent (fig. 3) se rapproche du type amine aromatique et pas du tout, ni de la phénylalanine ni de l'acide indol β -acétique. Comme si ici, contrairement à la bufonine, c'est l'azote indolique qui est responsable de la fluorescence. Par contre, la base de Schiff correspondante [acide indole- β -(α -iminométhyl) propionique] (fig. 3) beaucoup moins fluorescent donne un spectre type phényléthylamine, ce qui paraît anormal au premier abord, mais comme nous savons (Mémoire IV) que ce spectre est le même que celui de l'acide phénylpropionique, l'intensité étant par ailleurs parfaitement comparable pour ces deux corps, on se trouve en droit de penser que le spectre de fluorescence de l'acide indol- β -(α -iminométhyl) propionique est uniquement dû à la fonction acide.

On peut objecter que dans la tryptamine et dans le tryptophane il peut y avoir cyclisation de la chaîne latérale, or, l'acide 2.3.4.5-tétrahydro β -carboline-4-carbonique (fig. 3) beaucoup moins fluorescent que l'acide indol- β -(α -iminométhyl)-propionique possède exactement le même type de fluorescence que ce dernier et infirme cette hypothèse. Mais ici la fluorescence est due à l'azote du cycle β et non à l'azote pyrrolique car le chlorhydrate de l'acide 2.3.4.5-tétrahydro- β -carboline-4 carbonique donne un spectre de fluorescence différent de celui de l'acide et qui correspond à une base d'azote. En outre, la tétrahydroharmane (fig. 5) possédant le même type de spectre confirme cette hypothèse.

Dans ces conditions on peut se demander à quoi attribuer le spectre de fluorescence visible de corps ayant deux cycles hétérogènes contenant chacun un azote.

La norharmane (carboline) et l'harmane (2-méthylcarboline) (fig. 4) ont un spectre d'intensité très différent entre eux, type diamine et le chlorhydrate d'harmane (fig. 4) semble confirmer ce fait mais comme le carbazol et son chlorhydrate possèdent des spectres très différents, il semble difficile d'admettre que l'azote pyrrolique intervienne. D'autre part, si l'on se rapporte au comportement de l'isoquinoléine et de son chlorhydrate (Mémoire III) tout donne à penser que c'est l'azote pyridique qui intervient.

L'introduction d'un groupe hydroxyle ou méthoxyle sur le noyau benzénique (fig. 6) augmente considérablement la fluorescence et déplace le spectre de fluorescence vers les grandes longueurs d'ondes dans le cas de la base, mais pas pour les chlorhydrates où il est au contraire déplacé vers les courtes longueurs d'ondes. Ce fait donne l'explication de l'anomalie observée pour la mezcaline et la pelltine (Mémoire V) dont les chlorhydrates ne suivaient pas la règle donnée par Andant (1) pour les alcaloïdes et suivant laquelle la substitution d'un groupe méthoxyle à un atome d'hydrogène du noyau d'un alcaloïde renforce l'intensité de la fluorescence et la déplace vers les grandes longueurs d'ondes : cette règle n'est valable que pour les bases.

Les spectres de fluorescence de l'harmane (11 hydroxy-2 méthyl carboline) et de l'harmane 11 méthoxy-2 méthyl carboline, ainsi que de leurs chlorhydrates qui se comportent comme l'isoquinoléine vient encore renforcer l'hypothèse suivant laquelle le spectre de fluorescence est dû à l'azote du cycle pyridique, d'ailleurs contrairement au carbazole où le chlorhydrate est moins fluorescent que la base, ici conformément à ce qui se passe pour l'isoquinoléine, le chlorhydrate est beaucoup plus fluorescent que la base.

La bromoharmane se comporte suivant la règle de Ley et Engelhardt (2), c'est-à-dire que le brome diminue la fluorescence et déplace le spectre vers les grandes longueurs d'onde (fig. 6). Il est d'ailleurs fort possible que cette règle ne soit pas générale étant donné le fort petit nombre de cas qui a servi à l'établir.

La suppression d'une ou deux doubles liaisons dans le cycle pyridique du noyau carboline est très remarquable. Alors que l'harmane est très fluorescente, l'harmane 11-méthoxy-6.5 dihydro-2 méthyl-carboline et la tétrahydroharmane 11-méthoxy-3.4.5.6-tétrahydro-2 méthylcarboline (fig. 7 et fig. 5) le sont très peu. La tétrahydroharmane ne suit pas la règle d'Andant (voir plus haut) car la tétrahydroharmane, qui ne diffère que par l'absence du groupe méthoxyle sur le noyau benzénique, est plus fluorescente qu'elle; en outre, le spectre de la tétrahydroharmane se trouve plutôt déplacée vers les courtes longueurs d'onde.

Les chlorhydrates d'harmane 11-hydroxy-5.6 dihydro-2 méthylcarboline d'harmane et de tétrahydroharmane (fig. 5 et 7) se comportent de la même façon : et ils sont plus fluorescents que les bases et les spectres sont déplacés vers les grandes longueurs d'onde ce qui est normal pour la tétrahydroharmane qui se comporte comme la tétrahydroharmane, mais conduit à penser pour l'harmane et l'harmane que c'est la double liaison à l'azote qui est hydrogénée et non l'autre double liaison

du cycle pyridique, suivant la formule adoptée jusqu'ici. Mais de toute façon, ces spectres confirment que la fluorescence est bien due à l'azote du noyau pyridique.

Origine des produits. — La plus grande partie provient des auteurs les ayant étudiés. Je renouvelle ici mes remerciements à M. Raymond Hamet, qui a eu l'obligeance de me les procurer.

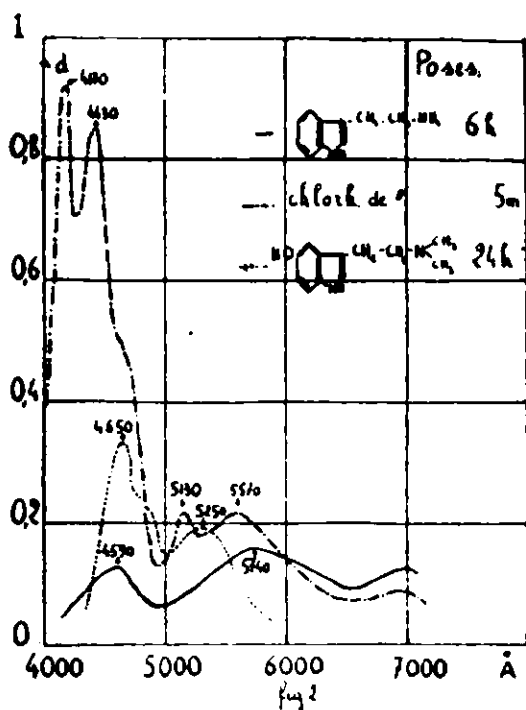
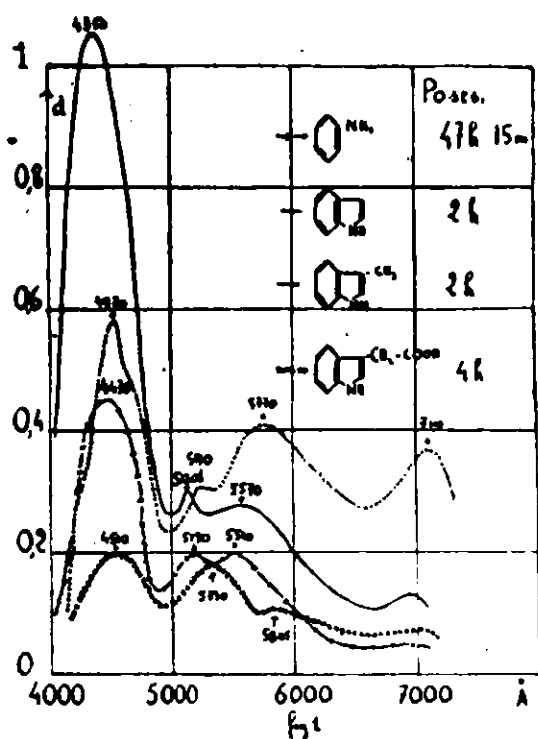
La tétrahydroharmane a été synthétisée suivant la technique de Akabori et Sarto (3) qui s'est révélée bien meilleure que celle de Hahn et Leidewicz (4).

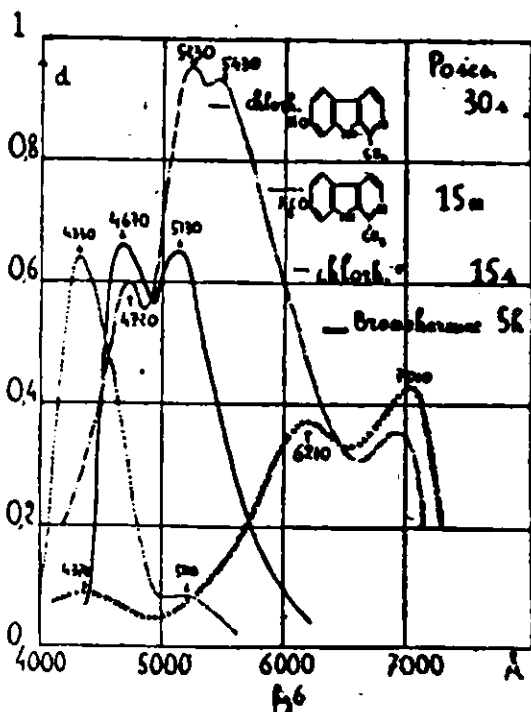
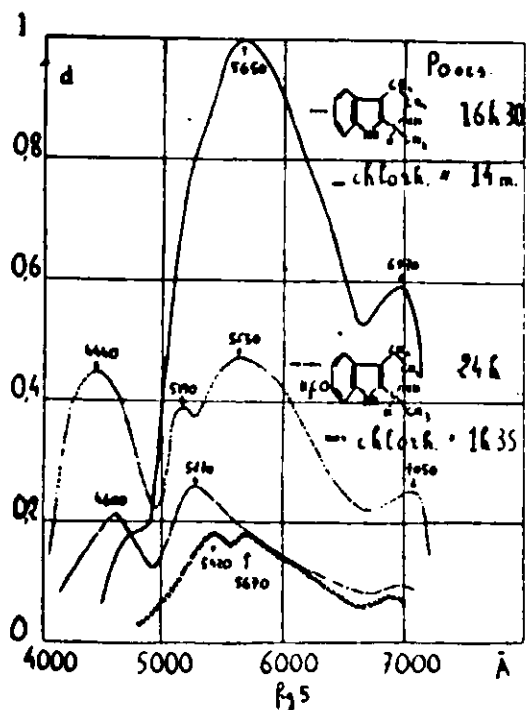
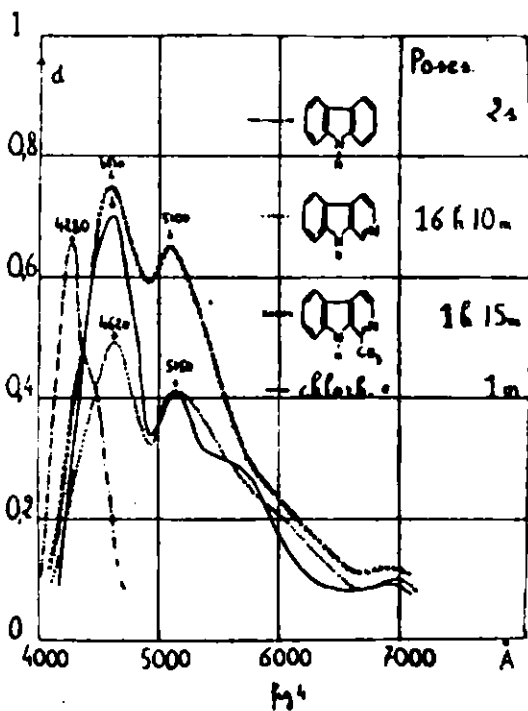
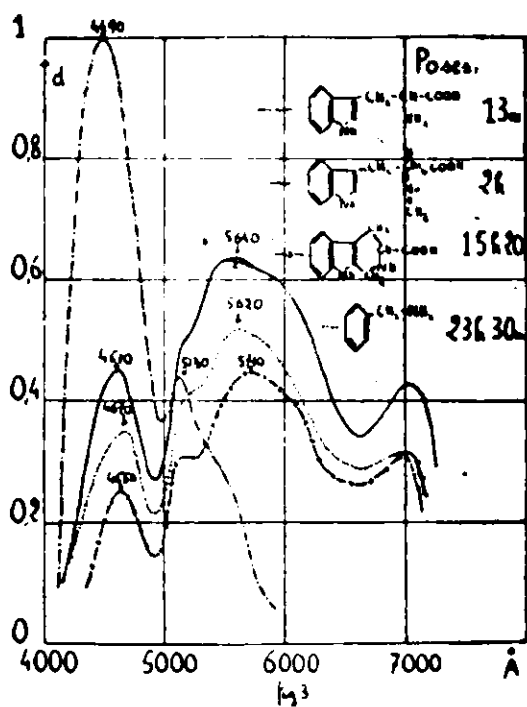
L'acide indol β (α -iminométhyl) propionique s'obtient facilement par la technique de Jacobs et Craig (5) ainsi d'ailleurs que l'acide 2.3.4.5-tétrahydro- β -carboline-4-carbonique.

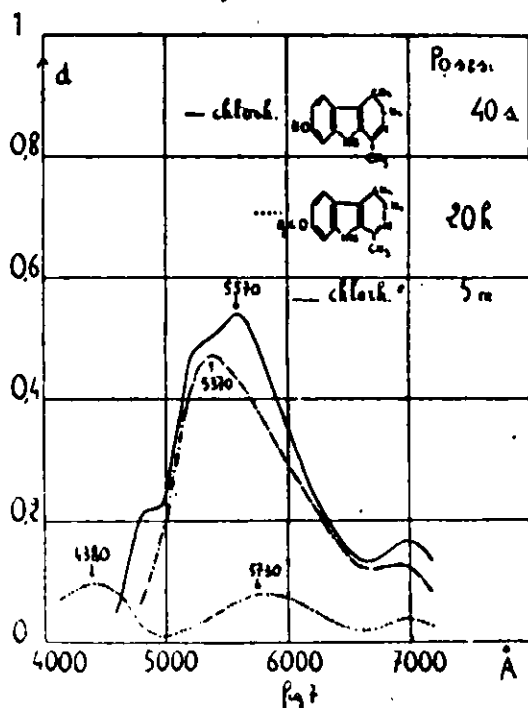
Conclusion. — Beaucoup plus que dans les cinq premiers mémoires, les faits étudiés dans celui-ci prouvent que les règles classiques concernant les rapports entre la fluorescence et la constitution chimique sont à reviser, nous n'avons en effet rencontré ici presque uniquement des anomalies. Sans préjuger des conclusions ultérieures, il est possible de déduire que contrairement à ce qui se passe pour l'absorption ultraviolette où chaque partie de la molécule vibre pour son propre compte, en fluorescence une partie seulement de la molécule intervient, les autres même si elles sont capables par elles-mêmes de donner une fluorescence visible ne donnent rien.

Si bien que la fluorescence peut, concurremment avec l'absorption ultraviolette et d'autres méthodes physiques, donner d'utiles renseignements sur la structure moléculaire, surtout si l'on joint au spectre des bases, celui des sels.

(1) ANDANT, *Bull. Soc. Pharm.*, 1930, 37, 169. — (2) LET et ENOELHARDT, *Z. für Phys. Chem.*, 1910, 74, 1. — (3) AKABORI et SARTO, *Ber.*, 1930, 83, 2245. — (4) HAHN et LEIDEWICZ, *Ber.*, 1934, 67, 2031. — (5) JACOBS et CRAIG, *J. of Biol. Chem.*, 1936, 118, 759.







N° 151. — Fluorescence et constitution chimique.
VII. Spectres en solution; par M. Didier BERTRAND (11.6.45).

Après avoir montré qu'en général le spectre en solution est différent de celui à l'état solide, ce qui ne peut s'interpréter que par une modification de la structure moléculaire, l'auteur montre que le phénomène dit du déplacement de la bande de fluorescence quand la concentration varie, est général et dû en réalité à l'apparition d'une nouvelle bande de fluorescence sans disparition de l'ancienne, ce qui joint au fait que le carbazole en solution alcoolique ne possède pas d'optimum de concentration l'incite à faire une nouvelle hypothèse sur l'état des corps organiques fluorescents en solution et à modifier légèrement la théorie de la fluorescence de J. et F. Perrin.

Les mémoires antérieurs (voir ce Bulletin) nous ont montré que s'il existait des groupes de spectres de fluorescence de même type, on est en droit de considérer qu'un spectre ne correspond exactement qu'à une seule substance. Or, on sait déjà depuis longtemps, que certains corps très fluorescents en solution ne le sont que peu ou même pas du tout à l'état solide : c'est le cas des sels de fluoresceine. Dans des exemples de ce genre on pouvait faire intervenir l'auto-absorption, mais on peut aussi faire une autre remarque : nous savons (voir Mémoire I) que le carbazole cristallisé possède une fluorescence violette d'une intensité très remarquable et celle-ci n'est nullement visible à la lumière solaire, alors que la fluorescence violette des solutions d'acridine, beaucoup moins intense le sont parfaitement. Mieux encore le chlorhydrate de benzilidène-harmine possède une intense fluorescence de couleur que celle des solutions de fluoresceine; mais alors que ces dernières même pour une intensité de fluorescence bien inférieure sont très visibles à la lumière du jour il n'en n'est pas de même pour la benzilidène harmine dont la fluorescence ne peut s'observer que par une excitation ultraviolette. Comment interpréter de tels faits? On peut admettre qu'à l'état solide la désactivation par la lumière de longueur d'onde supérieure à celle de la fluorescence est plus forte que pour les solutions.

Seulement cette hypothèse est insuffisante pour interpréter le fait que la fluoresceine solide soit très peu fluorescente, même observée correctement, alors que des solutions le sont au contraire fortement. Un problème se pose donc : la structure de la molécule en solution est-elle la même qu'à l'état solide?

Étant donné les connaissances de la chimie organique actuelle et surtout grâce aux travaux de M^{me} Ramart-Lucas on sait que beaucoup de substances organiques existent en solution sous une forme autre que celle qui correspond à l'état solide. On peut pour la fluorescence en donner de nombreux exemples. Voyons celui de l'harmaline (méthoxy-11-méthyl-3-dihydro-5.6-carboline) dont les cristaux incolores sont très peu fluorescents alors que la solution dans l'alcool absolu possède une très forte fluorescence verte (fig. 1). Les spectres sont dans ces deux cas très différents,

et le solvant, alcool absolu, exclus l'ionisation qui avait été invoqué par Pruekner et Witkop (1) pour interpréter les anomalies des spectres d'absorption ultraviolet de quelques dérivés de l'harmine (méthyl 3-carboline). Le rapprochement des spectres de fluorescence de l'harmaline et de la tétrahydroharmine (méthoxy 11-méthyl 3-tétrahydro-3.4.5.6 carboline) permet de suggérer qu'il y a en solution disparition de la double liaison du cycle pyridique ce que l'on peut expliquer soit par mésomérie, soit par fixation des éléments de l'alcool sur cette double liaison. Une telle explication semble beaucoup plus en accord avec les faits expérimentaux connus que celle de Kauffmann et Beiswenger (2) qui avaient cru établir qu'un accroissement de la constante diélectrique du solvant correspondrait à un déplacement de la fluorescence vers le rouge, car il faudrait s'il en était ainsi que les spectres à l'état solide et dissous appartiennent au même type, ce qui n'est pas le cas ici, ni nous le verrons en général, en outre cette hypothèse n'est, on le sait (3), pas exacte pour l'anthracène ni pour le fluorane pour lequel Stark avait admis une transformation chimique de la molécule.

Cette variation méconnue jusqu'ici du spectre de fluorescence quand on passe de l'état solide à l'état dissous n'est pas le seul phénomène, Stokes (4) déjà depuis longtemps avait découvert qu'en diluant une solution fluorescente, l'intensité lumineuse réémise passait par un maximum; puis Strenger (5) constate que le maximum de la bande de fluorescence de la fluorescéine est légèrement déplacée vers le rouge quand la concentration croît, fait qui est confirmé par Nichols et Marrit (6) alors que Wick (7) ne trouve pas de variation de la position du maximum de la bande de fluorescence de la résorcine lorsque la concentration varie. Enfin Ley et Engelhardt (8) montrent que la bande de fluorescence ultraviolette du phénol en solution alcoolique se déplace quand la concentration change. Alors que le phénomène de Stokes a trouvé une explication à la suite des recherches de J. et F. Perrin (9) celui du déplacement de la bande de fluorescence est resté énigmatique et n'a pas fait l'objet de nouveaux travaux.

L'utilisation de l'appareillage et des techniques que j'ai décrit dans le premier mémoire de cette série (10) permet d'analyser davantage le phénomène. Le sel de sodium de la fluorescéine montre ainsi, en solution aqueuse, une bande de fluorescence dont la courbe de noircissement photographique présente une forme de cloche régulière avec un maximum en 5.490 Å pour une concentration de M/100, supérieure à celle donnant l'intensité maximum de fluorescence, alors que pour M/10.000 il y a un maximum principal en 5.200 Å et un secondaire assez intense en 5.490 Å (fig. 2). Le même phénomène a lieu pour le sulfate de quinine en solution aqueuse où le maximum en 4.560 Å de la solution saturée devient secondaire, tout en restant d'une intensité importante, et qu'il apparaît un maximum principal en 4.380 Å pour une solution très diluée (fig. 3). On peut facilement expliquer ces faits en admettant, non le déplacement du maximum, ce qui n'est pas exact, mais

l'apparition dans la solution de deux formes de la molécule fluorescente : $A_1 \rightleftharpoons A_2$ l'équilibre se déplaçant en faveur de A_1 quand la dilution croît. En effet, le sulfate de quinine, incolore, exclut une explication par auto-absorption de la lumière et on ne peut d'autre part, faire intervenir l'ionisation car en solution benzénique, le *m*-N-diméthylnitraniline voit son maximum apparent (*) situé en 5.980 Å pour une solution M/5 passer à 5850 Å pour N/1.000 (fig. 4); seulement ici les deux maximum sont trop voisins et interfèrent. Cette différence entre les longueurs d'onde des maximum des formes A_1 et A_2 peut d'ailleurs être encore plus faible : par exemple pour l'acridine, en solution alcoolique, où il passe seulement de 4.440 Å pour N/10 à 4.430 Å pour M/10.000 (fig. 5). On s'explique ainsi que ce phénomène, qui est très général, puisse dans certains cas passer inaperçu.

Pour tous ces corps le spectre de fluorescence est différent pour l'état pur et pour la solution et est plus intense pour une concentration donnée qu'à l'état pur. Mais ce n'est pas une règle générale : il existe au moins une substance, le carbazole, qui est au contraire beaucoup plus fluorescent à l'état solide qu'à l'état dissous. En outre, ce corps en solution dans l'alcool absolu n'a pas d'optimum de concentration : l'intensité de fluorescence de la solution décroît d'une façon régulière quand la dilution augmente. Le spectre de fluorescence de la solution saturée diffère très peu de celui à l'état solide, mais il est environ cent fois moins intense. Le maximum situé en 4.300 Å (M/20) passe seulement à 4.270 Å pour M/2.000 (fig. 6).

L'hypothèse faite plus haut suffisant à expliquer tous ces faits, devrait-on en conclure que l'explication de J. et F. Perrin, vérifiée indirectement par ailleurs par F. Perrin, se trouve en défaut? Rappelons brièvement leurs hypothèses. La molécule en solution, initialement à l'état a , est amenée par absorption d'un quantum de lumière $h\nu$ à l'état activé b_1 ; les chocs incessants avec les molécules du solvant l'amènent avant la réémission à un état b de la même série, d'où elle

(*) La courbe ainsi qu'il l'a été dit n'est pas corrigée de la variation de sensibilité spectrale des plaques photographiques, mais que le maximum vrai soit situé plus vers le rouge ne change pas le fait qu'il y ait déplacement quand la concentration change.

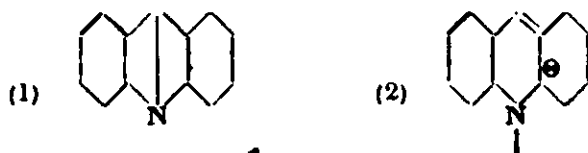
retombe par l'émission de la fluorescence à un état α appartenant à la même série que α_0 . Les chocs dans la solution sont assez nombreux pour que la répartition des états b ne dépende pas de l'état b_0 , c'est-à-dire que la répartition spectrale de la lumière de fluorescence soit indépendante de la longueur d'onde excitatrice. Par suite d'un champ électrique intermoléculaire très intense, qui existe en solution, chaque molécule se trouve placée dans des conditions un peu différentes des conditions moyennes. Les raies d'émission données par l'ensemble des molécules sont suffisamment élargies pour se recouvrir partiellement et les bandes seulement résolubles en raies dans le cas d'émission de fluorescence par les vapeurs, sont ici pour les liquides et les solutions de larges régions d'émission continue. Pour pouvoir expliquer la décroissance du pouvoir fluorescent spécifique quand la concentration augmente, il faut admettre qu'une molécule activée de la substance fluorescente, insensible pourtant à la présence de nombreuses molécules du solvant, a une probabilité plus grande de se désactiver sans émission, lorsque dans son voisinage se trouve une molécule ordinaire de même espèce. L'analogie faite par J. Perrin entre les molécules excitées et des oscillateurs électromagnétiques lui permet de concevoir la raison d'être des forces répulsives qu'il est indispensable de faire intervenir pour expliquer la forme sous laquelle doit apparaître l'énergie qu'une telle désactivation remet disponible.

J. Perrin (11) a fait remarquer, ce qu'il a vérifié expérimentalement, que l'identité chimique des deux molécules en présence (activée et non activée) n'est pas nécessaire pour qu'une désactivation induite se produise. Il suffit que les molécules soient en résonance, c'est-à-dire aient des fréquences d'activation peu différentes, ce qui se traduira par des bandes d'absorption voisines dans le spectre. Franck et Cario ont d'ailleurs expérimentalement observé le transfert d'activation entre deux molécules différentes dans les gaz.

Pour expliquer tous les faits qui sont exposés dans ce mémoire et en particulier l'absence de concentration optimum pour les solutions alcooliques de carbazole, il suffit outre l'hypothèse des deux formes de la molécule A_1 et A_2 en équilibre, basée sur la variation des spectres de fluorescence en fonction de la concentration, d'admettre que la désactivation induite ne serait pas produite par la molécule fluorescente elle-même, soit A_1 soit A_2 , mais par la molécule de structure voisine, c'est-à-dire A_1 pour A_2 et vice versa.

En général A_1 serait moins fluorescente que A_2 , mais pour le carbazole l'inverse se produirait, avec une différence considérable en faveur de A_1 dont la structure serait presque identique à celle de la molécule solide. Cette hypothèse explique également, en conservant la thèse modifiée de J. et F. Perrin pourquoi, ainsi que l'avait observé Lépine (12) la fluorescence des sels de fluorecène reste constante aux très faibles dilutions : il ne resterait plus alors pratiquement que la forme A_2 et c'est ce qui justifie le spectre.

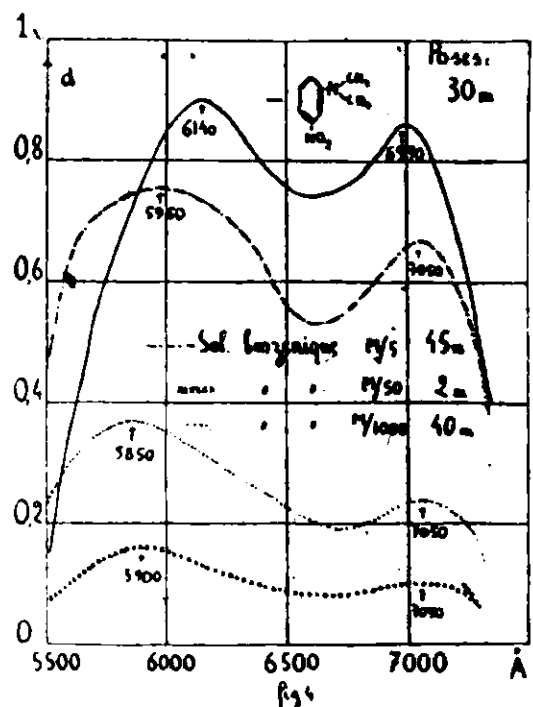
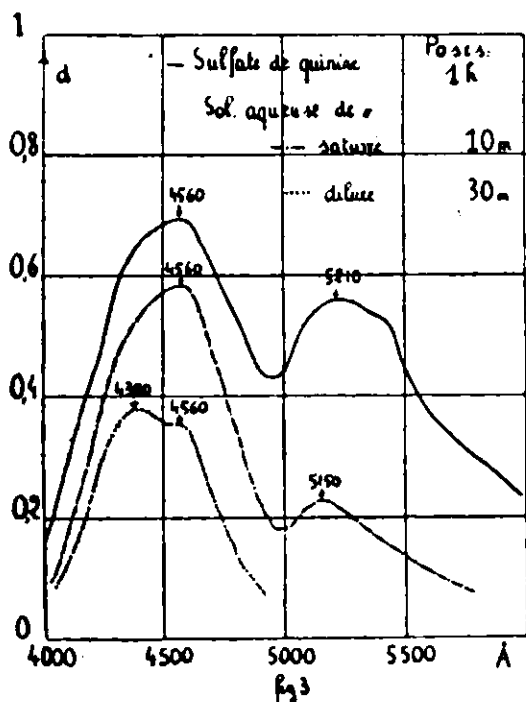
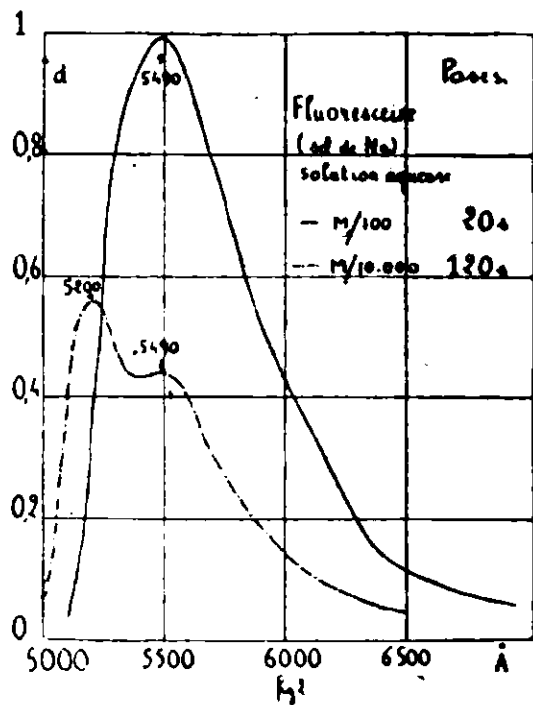
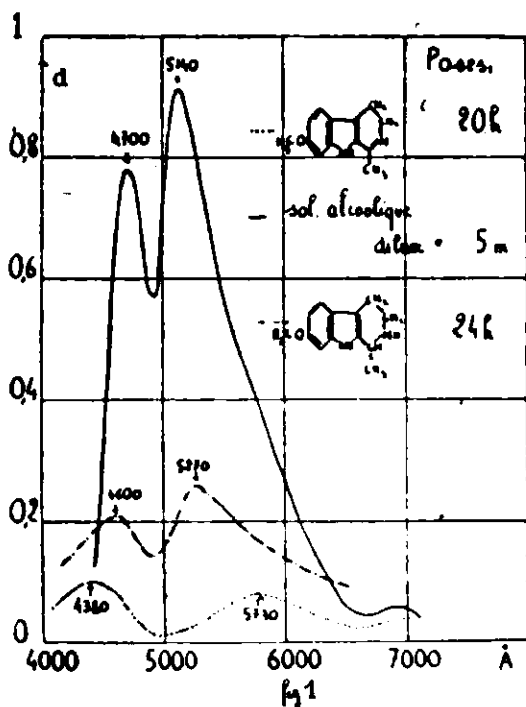
Nous avons donné au début de ce mémoire un essai d'interprétation de la structure moléculaire en solution dans le cas de l'harmaline. Peut-on généraliser cette tentative et en donner une pour les deux formes A_1 et A_2 ? Voyons le cas de l'acridine (fig. 5). Le spectre en solution très différent de celui à l'état solide appartient au type des spectres de l'aniline (Mémoire I) et est très voisin de celui de la N-éthylaniline. Ce qui laisse supposer qu'on puisse avoir l'une des formes suivantes :

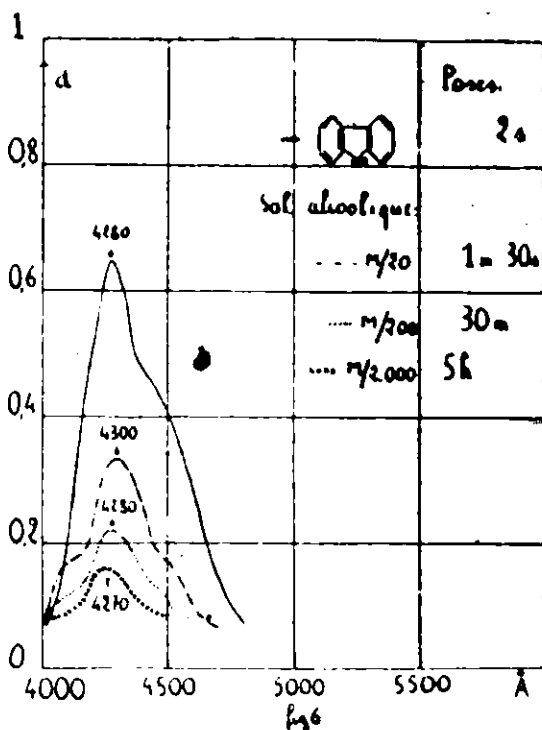
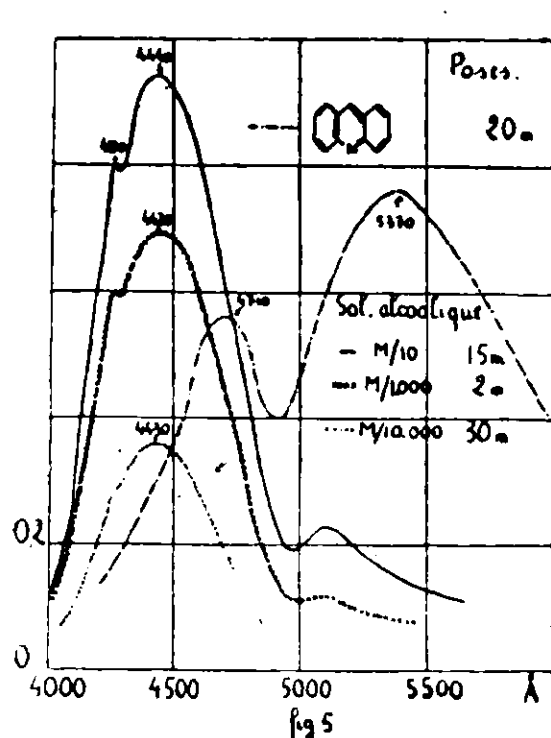


ou fixation des éléments de l'alcool sur la double liaison de l'azote soit (1'). La présence de la petite bande en 4.270 Å dont l'intensité relative diminue quand la dilution augmente laisse penser que le type de structure de A_2 doit correspondre à (2) et celle de A_1 à (1) ou (1').

Quoi qu'il en soit on s'explique que l'étude des relations entre la structure chimique et la fluorescence, étude qui n'a à peu près été faite jusqu'ici que sur des solutions n'ai pu donner que des résultats assez décevants puisqu'on les interprétaient avec des formules relatives à l'état solide qui ne correspondent que très rarement à la réalité du moins pour les substances fluorescentes. Si un tel fait, comme il est vraisemblable devait se généraliser, il serait de nature à faire comprendre le pourquoi de l'activité de certaines substances aux grandes dilutions : par exemple pour les diastases, les vitamines et les hormones. Leur structure pour des concentrations plus fortes pouvait ne plus correspondre à une activité diastatique, vitaminique ou hormonale si bien qu'indépendamment de toute autre hypothèse l'activité quand la concentration croît finit par atteindre un maximum.

(1) PRUCKNER et WITKOP, *Liebig's Ann.*, 1943, 554, 2. — (2) KAUFFMANN et BEISWENGEN, *Z. Phys. Chem.*, 1904, 50, 350. — (3) In Andant, dans *Traité de chimie organique*, publié sous la direction de Grignard, 1936, 2, 315. — (4) STOKES, *Ann. Phys.*, 1868, 94, 522. — (5) STENOEN, *Wied. Ann.*, 1886, 38, 201. — (6) NICHOLS et MARRIT, *Phys. Rev.*, 1904, 18, 412. — (7) WICK, *Phys. Rev.*, 1908, 24, 171. — (8) LEY et ENGELHARDT, *Z. für phys. Chem.*, 1910, 74, 1. — (9) J. PERRIN, rapports et discussions du II^e Conseil Solvay, Paris, 1926, p. 822 et F. PERRIN, Paris, Thèse, 1929. — (10) Ce bulletin. — (11) J. PERRIN, *C. R. Ac. Sc.*, 1927, 184, 1097. — (12) LÉVINE, Paris, Diplôme d'études n° 171. 1914.





N° 152. — Fluorescence visible et constitution chimique.
VIII. Premières conclusions; par Didier BERTRAND (11.6.45).

Après avoir brièvement rappelé les théories classiques de la fluorescence et montré que pour les corps étudiés dans les mémoires précédents on trouve davantage d'anomalies que de cas suivant les règles établies jusqu'ici, l'auteur propose une théorie nouvelle en accord avec tous les faits antérieurs et ceux qu'il expose et qu'il justifie par quelques exemples nouveaux.

En possession d'un nombre important de faits expérimentaux, nous pouvons nous demander si les théories en vigueur jusqu'ici peuvent expliquer les très nombreuses anomalies apparentes rencontrées, ou s'il faut les rejeter pour en chercher de nouvelles. A la suite des travaux de Stark, Ley et ses collaborateurs, de Meyer, on avait cru que seule la fluorescence ultraviolette pouvait permettre de faire quelques progrès dans les rapports entre la fluorescence et la constitution chimique, ceci tenait simplement à ce que les moyens expérimentaux limitaient ces études aux substances fortement fluorescentes et qu'il n'avait été possible de trouver de tels corps de structures simples que dans l'ultraviolet.

Ce sont les théories de Meyer et de Kauffmann qui sont actuellement admises (*). Résumons-les brièvement : pour ce dernier auteur la fluorescence visible est provoquée par la présence de deux groupes dans la molécule d'une combinaison chimique : luminophore et fluorogène. Le premier est le siège de la luminescence et provoque le rayonnement de la lumière fluorescente, il serait en général constitué par le noyau benzénique, mais un corps qui en est pourvu n'est pas nécessairement fluorescent, il faut qu'un groupe fluorogène s'y joigne dans certaines circonstances. L'aniline dit-il n'est pas fluorescent et contient un luminophore, l'acide anthranilique est fluorescent, le groupe fluorogène carboxyle s'étant associé en ortho au luminophore. Les travaux de Stark sur la fluorescence ultraviolette ont fait étendre cette théorie mais l'on a considéré par exemple pour la β -naphtylamine qu'il y avait simplement déplacement vers les grandes longueurs d'onde de la fluorescence ultraviolette du naphtalène, ce que nous savons être inexact (Mémoire I) puisque la β -naphtylamine a le même type de spectre que les autres anilines et que l'anthracène possède une fluorescence visible d'un type très différent.

Pour Stark et Meyer le support de la fluorescence, le luminophore est le noyau benzénique lui-même qui ne produit de fluorescence que dans l'ultra-violet, mais les groupes fluorophores « ralentissent » les vibrations de fluorescence, en sorte qu'elle devient visible on peut même supposer que le déplacement a lieu jusque dans l'infrarouge où elle disparaît de nouveau pour l'œil.

Cette théorie a été complétée par l'influence de la substitution de certains

(*) Voir bibliographie dans Mémoire n° 1 (ce bulletin).

groupements, étude faite surtout comme nous l'avons vu par Ley et Grafe, Ley et Engelhardt, et Kauffman. D'après Ley et ses collaborateurs toute substitution par un groupe quelconque change le caractère de la fluorescence benzénique. Quand il y a déplacement vers le rouge le substituant est dit « bathoflore »; « hypsoflore » dans le cas contraire du déplacement vers les courtes longueurs d'onde; quand il y a augmentation de l'intensité le groupe substituant est appelé « auxoflore » et diminution « diminuflore ». Comme nous l'avons déjà vu NH_2 , OH , CH_3 , $\text{NH}-\text{CH}_3$, $\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{N} = (\text{CH}_3)_2$ et CN sont considérée dans tous les cas comme bathoflore et auxoflores intenses. Les halogènes ne causeraient qu'un faible déplacement du spectre mais avec un affaiblissement de l'intensité croissant avec le poids atomique.

La présence de plusieurs substituants dans le noyau benzénique manifestent souvent des propriétés additives, pourtant un certain nombre d'anomalies ont été observées dont celle de la *m*-nitro-*N*-diméthyl-aniline (1).

Il ne faut pas oublier que ces règles ont été établies à partir de solutions et nous savons (Mémoire VII) que dans ces conditions la formule de structure n'est souvent pas du tout du même type que celle qui correspond à l'état solide. Mais ceci ne change pas le fait que, ainsi que nous l'avons vu dans les 6 premiers mémoires les règles formulées à propos des substituants sont très loin d'être générales et ne représentent même la plupart du temps pour les corps que j'ai étudiés, que des exceptions. De plus, on peut dire que la théorie des fluorophores telle qu'elle est énoncée n'est pas non plus générale, car, outre les exceptions déjà connues, parmi lesquelles se trouve la *m*-nitro-*N*-diméthylaniline dont la fluorescence visible assez forte est une énigme, cette théorie est par exemple complètement incapable d'expliquer la fluorescence déjà forte de l'acide aminoacétique, de faire comprendre pourquoi si le carbazol et même l'indol sont fortement fluorescents, la norharmane (β -carboline) ne l'est pratiquement pas, quoique la pyridine soit d'après cette théorie classique un puissant fluorophore, il en est d'ailleurs de même de la quinoléine; pourquoi le chlorhydrate de phénylméthyliminanthracène est fortement fluorescent alors que la base ne l'est pas, etc.

L'observation des spectres de fluorescence nous a montré que les bases même de cette théorie sont inexactes: l'aniline n'était considérée comme n'ayant qu'un spectre de fluorescence ultraviolet et comme la *p*-phénylène-diamine est fortement fluorescente dans le visible on en concluait que puisque le spectre de fluorescence ultraviolet de l'aniline était déplacé vers le visible par rapport à celui du benzène, le spectre de la *p*-phénylènediamine correspondait à un déplacement encore plus grand par suite de l'introduction d'un nouveau groupement NH_2 . Or, nous savons qu'en fait (Mémoire I) les *p*-phénylènediamine et l'aniline ont tous deux un spectre de fluorescence visible du même type, le minimum de l'aniline étant situé davantage vers les grandes longueurs d'onde que celui de la diamine, ce qui est en contradiction formelle avec la théorie classique.

Il est enfin une conclusion qui pouvait logiquement ressortir des théories classiques: la cyclisation d'amines aromatiques extranucléaires devait conduire à provoquer une forte fluorescence visible (2) or, s'il en est sensiblement ainsi pour la tétrahydroquinoléine vis-à-vis de la phényléthylamine, il n'en n'est rien pour la tétrahydroquinoléine qui est au contraire moins fluorescente que la phénylène-éthylamine aussi bien dans le visible que dans l'ultraviolet, ni non plus pour l'acide tétrahydroquinoléine- α -carbonique vis-à-vis de l'acide phényl- α -aminopropionique, de l'acide 3.4.5.6-tétrahydro- β -carboline- α -carbonique vis-à-vis du tryptophane, etc.

Devant la carence des explications classiques il nous faut en trouver une autre. Les hypothèses suivantes, très simples, permettent d'expliquer tous les faits y compris ceux exposés dans le VII^e Mémoire à condition de conserver pour le cas des solutions l'hypothèse alors émise.

1^o Le générateur de fluorescence est atomique: l'azote, oxygène ou carbone pour les corps étudiés. Ces atomes ont un certain nombre de possibilité de vibrations, le restant de la molécule n'agissant que comme oscillateur électromagnétique absorbant plus ou moins tel ou tel groupe de fréquences possibles, ne laissant de fluorescence que dans telle ou telle région spectrale, expliquant aussi l'abaissement du rendement quantique.

2^o Les groupes de vibrations privilégiés possibles dépendent de l'état de la molécule. C'est-à-dire par exemple que l'azote oxydé ne possède pas de vibration dans le visible. C'est le cas du groupement NO_2 , il en est de même d'ailleurs pour $\text{O} = \text{C} < \begin{smallmatrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{smallmatrix}$

3^o Quand dans une molécule il existe plusieurs atomes ayant la possibilité d'émettre une fluorescence visible, contrairement à ce qui se passe pour l'absorption ultraviolette, un seul d'entre eux, dans le cas le plus général, donne des vibrations

es autres n'interviendraient qu'avec le restant de la molécule. C'est ce que l'on peut appeler la règle d'exclusion.

Est-il possible de justifier de telles hypothèses ou doit-on les considérer comme les simples vues de l'esprit, commodes puisqu'elles peuvent expliquer les faits expérimentaux, mais sans relations aucune avec la vérité?

1° Un rapport de J. Perrin au 2° Congrès Solvay (3) va nous éclairer sur ce point. En étudiant physico-chimiquement le fait signalé par Levaillant que certains cristaux sont beaucoup plus fluorescents que leurs solutions, ce savant était arrivé à conclure « que l'activation est localisée dans une région restreinte (groupement chimique) de la molécule sensible » (souligné dans le texte) ce qui est en faveur avec la première proposition que j'ai émise plus haut.

2° En outre si cette proposition est vraie, le nombre des vibrations privilégiées étant restreintes on doit pouvoir trouver des corps de formules différentes mais dont les spectres de fluorescence sont sinon identiques, du moins très voisins, au minimum qualitativement et c'est en effet ce qui se passe comme nous l'avons vu. Rappelons-en quelques exemples : norharmane et dipropylamine (fig. 1); harmane et acide phénylamino-acétique, chlorhydrate d'harmane, tyrosine et N-diéthylaniline (fig. 2), chlorhydrates de tétrahydroharmane et de phénylméthyliminophényl (fig. 2); chlorhydrates de tétrahydroisoquinoléine et de triéthylamine (fig. 3) chlorhydrate de pellotine et diiodotyrosine, l'acide indole- β -(α -iminométhyl)-propionique et la phénylméthylamine, etc., ce qui est tout à fait inexplicable avec la théorie classique.

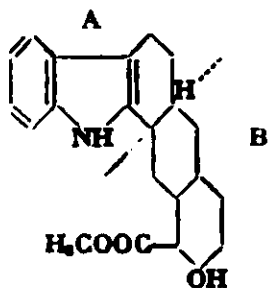
3° La fluorescence étant due à l'atome et non à la molécule, le spectre de fluorescence doit correspondre à l'absorption de l'énergie des quanta, de la lumière excitatrice, par les électrons de la couche périphérique de l'atome excité, les faisant passer d'un niveau d'énergie à un autre. On retrouve la conception de Bohr pour l'émission des raies spectrales et quand la substance dont fait partie l'atome excité se trouve dans un état tel que le champ intermoléculaire est assez peu intense pour être négligeable, c'est-à-dire le cas des vapeurs sous pression réduite, le spectre de fluorescence doit être un spectre de raies et non de bande. Or, il est bien connu qu'il en est ainsi. En outre, nécessairement, quand la molécule devient simple et est constituée par un seul atome le spectre de fluorescence doit, d'après la conception exposée plus haut, se confondre avec le spectre d'émission. Les travaux de Wood et Dunoyer prouvent qu'il en est bien ainsi dans les cas qu'ils ont étudiés, c'est-à-dire celui des métaux alcalins. La règle de Stokes se comprend aussi dans cette conception de la fluorescence qui devient l'homologue de celle servant à expliquer la fluorescence provoquée par les rayons X.

Cette hypothèse permet, comme il a été dit plus haut, de comprendre pourquoi de nombreuses substances azotées ont les mêmes longueurs d'onde des maximum des spectres de fluorescence mais avec des intensités différentes : ceci correspond simplement au fait que les molécules se comportent différemment en tant qu'oscillateur électromagnétiques « amortissent » plus ou moins les différentes fréquences de la lumière émise par l'atome d'azote. Pour d'autres molécules des groupes de fréquences sont complètement « absorbés » alors que d'autres ne le sont plus.

4° Nous avons vu que l'oxygène sous la forme du groupe phénol a le même type de spectre de fluorescence que l'azote sous forme d'amine aromatique. L'absorption ultraviolette (travaux de M^{me} Ramart-Lucas) vient confirmer ce rapprochement. La fluorescence nous apprend en outre que le groupement carboxyle possède les mêmes possibilités de vibration que l'azote d'amine aromatique ou non. Comme les quinones n'ont aucune fluorescence, on peut admettre par extension et par analogie avec l'azote pour lequel le groupement NO₂ n'est pas non plus fluorescent dans le visible que seuls l'azote et l'oxygène sous forme « réduite » (au point de vue électronique) possèdent des possibilités de vibrations dans le visible, possibilités voisines, ce qui est compréhensible puisqu'alors les couches électroniques extérieures sont les mêmes. Il s'ensuit que dans le groupe-carboxyl, seul l'oxygène de l'hydroxyle est responsable de la fluorescence visible. Le groupe carboxyle doit donc donner le même type de vibrations de fluorescence visible que le groupement aminé et c'est en effet ce qui se passe comme nous l'avons vu : le carboxyl lié directement au noyau benzénique donne le même type de spectre que l'aniline ou le phénol et le carboxyle non lié directement au noyau benzénique, le même type de spectre que l'amine correspondante (fig. 1, mémoires I, et 2 mémoire IV et I, mémoire II). On peut, par extrapolation, penser que le groupement alcoolique doit aussi se comporter de même.

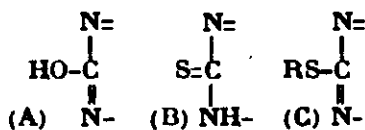
5° Il ne reste plus qu'à justifier la 3° règle que j'ai énoncée : la règle d'exclusion. Celle-ci ressort très nettement des faits expérimentaux exprimés à propos des aminophénols où dans une molécule qui possède deux atomes donnant des spectres de types différents, le spectre de la molécule ne correspond qu'à un seul d'entre eux : généralement l'azote, la seule exception trouvée étant celle de la tyrosine où le phénol est responsable de la fluorescence. L'étude des dérivés de l'indole

et surtout de la β -carboline (Mémoire VI) a permis d'étendre et de mettre beaucoup plus en évidence ce principe, aussi n'en redonnerai-je qu'un seul exemple, d'ailleurs très remarquable celui de la Yohimbine :



La Yohimbine possède dans sa molécule quatre atomes pouvant donner des fluorescences visibles, ceux-ci sont groupés par trois : l'azote indolique pouvant donner un spectre type amine aromatique, les atomes d'oxygène de l'alcool secondaire et celui « fluorescent dans le visible » de l'ester méthylique de la fonction acide qui peuvent donner le même type de spectre et enfin l'azote amine tertiaire qui peut être considéré comme appartenant soit au noyau β carboline (A), soit au noyau isoquinoléine (B). Or, le spectre obtenu (fig. 4) correspond ainsi d'ailleurs que le confirme celui du chlorhydrate qui lui est identique, qualitativement et quantitativement, à ce dernier azote considéré comme dérivé du β carboline.

On peut encore en trouver une confirmation dans un travail récent de MM. Polonovski, Pesson et Vieillefosse (4) : les thioptérines sont entièrement dépourvues de fluorescence alors que les ptérines correspondantes sont en solution alcaline douées d'une très belle fluorescence bleue. Ces auteurs ont admis que la fluorescence était liée dans ces ptérines à la structure lactime (A) des 2-hydroxyptérines, alors que les 2-thioptérines répondraient à une forme lactame (B).

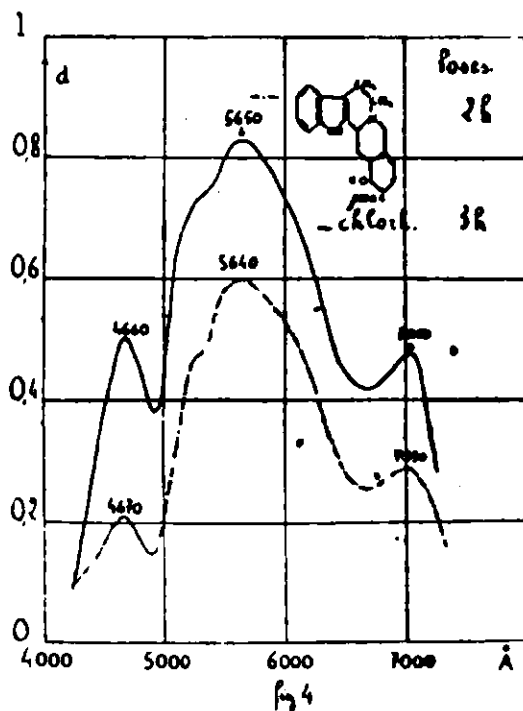
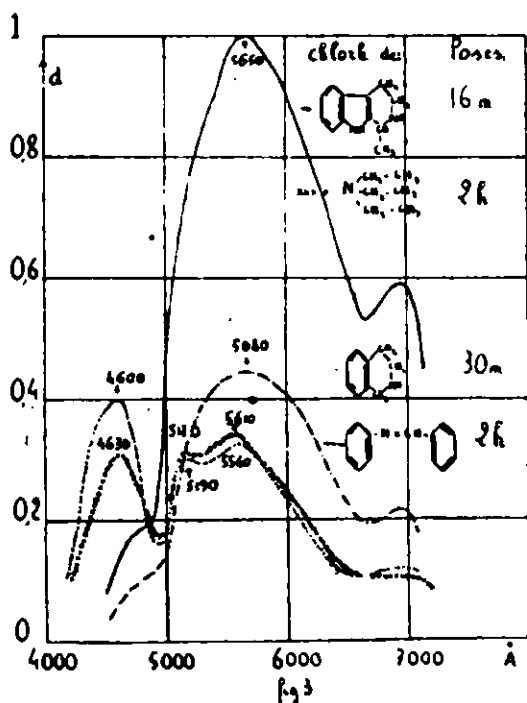
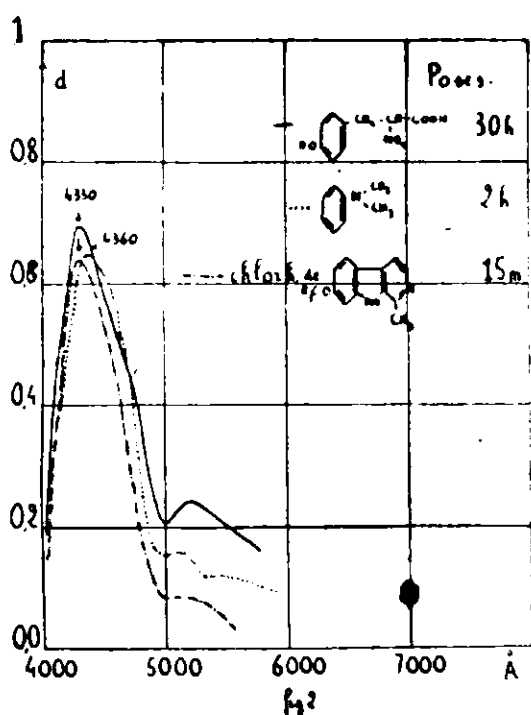
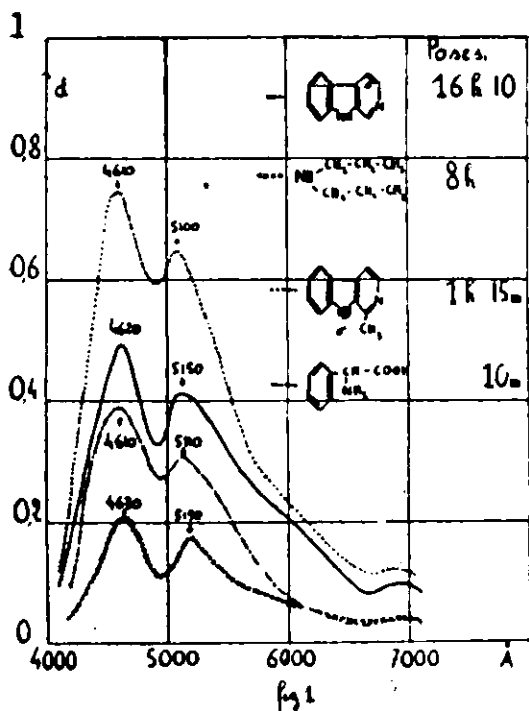


Ils en ont déduit que la forme lactime (C) devait retrouver la fluorescence caractéristique, c'est ce qu'ils ont vérifié sur différents dérivés éthylés dont ils ont effectué la synthèse.

Ceci s'explique très facilement avec les hypothèses que j'ai faites : dans les 2-hydroxyptérines, seul l'atome d'oxygène situé en 2 est responsable de la fluorescence à l'exclusion des autres atomes de la molécule et par suite, la forme lactame ne doit pas être fluorescente, d'autre part, le soufre correspond par sa couche électronique externe à l'oxygène et doit par suite présenter les mêmes possibilités de vibrations de fluorescence que ce dernier, la forme (C) des thioptérines doit donc correspondre à la forme (A) des ptérines.

En conclusion les hypothèses que j'ai faites semblent mieux correspondre aux faits expérimentaux qui les justifient et qu'elles permettent de prévoir, que la théorie classique restant muette dans de nombreux cas et en contradiction pour beaucoup d'autres.

(1) KAUFFMANN, *Ber.*, 1908, 41, 4410. — (2) LOISELSUR et PRUD'HOME, *Bull. Soc. chim. biol.*, 1942, 84, 244. — J. PERRIN, 2^e Congrès Solvay, Paris, 1936, p. 376. — (4) POLONOVSKI, PESSON et VISILLGROSSE, *C. R. Ac. Sc.*, 1944, 218, 796.



**N° 153. — Sur la conformation spatiale de la benzidine;
par M. Didier BERTRAND (14.8.45).**

L'auteur montre, grâce à deux ordres d'arguments : spectre de fluorescence et oxydation par la tincasse, que la benzidine doit être rapprochée, non de l'*o*-phénylènediamine, comme l'avait fait Kautler, mais de la *p*-phénylènediamino.

La formule classique de la benzidine (4,4'-diaminodiphényl), où les deux noyaux benzéniques sont dans le prolongement l'un de l'autre, ne suffit pas à interpréter tous les faits chimiques, mais actuellement il paraît difficile de choisir d'une façon définitive entre la formule de Kautler (1) où les deux noyaux benzéniques sont dans deux plans parallèles et la formule classique (2). (Cette question ne se posant pas pour les dérivés de substitution de la benzidine pour lesquels la formule de Kautler est abandonnée.)

Quand on compare les spectres de fluorescence des *o*, *m*, *p*-phénylènediamines à celui de la benzidine (*), on constate que le spectre de cette dernière base, qui comme il était à prévoir appartient au même type spectral que celui des diamines (3), se classe à la fois pour la position de son maximum et pour son intensité entre l'*o*- et la *p*-phénylènediamine (fig. 1).

	Maximum	Intensité relative
<i>m</i> -phénylènediamine	4320 Å	1
<i>o</i> -phénylènediamine	4280	1,9
<i>p</i> -phénylènediamine	4190	3.740
benzidine	4230	396

Ce qui donnerait à penser que la benzidine doit être davantage rapprochée de la *p*-phénylènediamine que de l'ortho, comme l'avait fait Kauffler et son école.

Il n'existe malheureusement guère de procédé chimique permettant de faire une distinction sûre entre les ortho et les para. Pourtant, dès 1896, Gabriel Bertrand (4) avait montré qu'une oxydase, la laccase, qui est complètement inactive sur les monophénols ou monophénylamines et les métadiphénols, oxydait plus rapidement les *p*-diphénols et les *p*-dianilines que les *o*-diphénols et les *o*-dianilines. Les tentatives que j'ai eu l'occasion de faire pour purifier cette diastase (5) ont prouvé, ainsi qu'il était à prévoir d'après les travaux de Gabriel Bertrand, que cette propriété se conservait lors de la purification, on peut donc penser l'utiliser ici. La benzidine n'est que très peu soluble dans l'eau, mais comme la laccase peut agir en présence d'alcool éthylique (à condition que le titre alcoolique soit inférieur à 40° (6)), et que dans ces conditions la benzidine est suffisamment soluble pour pouvoir l'employer suivant la technique que j'ai utilisée pour mesurer l'activité de la laccase (5), il devient possible de faire des comparaisons de la vitesse d'oxydation de la benzidine, de l'ortho et de la *p*-phénylènediamine (ainsi que l'avait prévu Gabriel Bertrand (4) par extension avec ce qui se passe pour les diphénols, la *m*-phénylènediamine n'est pas oxydée par la laccase). Or, dans ces conditions (solution alcoolique à 20 0/0), le pH étant de 6,5, la benzidine est oxydée moins rapidement que la para et même l'ortho diamine, ce qui en première apparence semble en contradiction avec les faits connus :

	Vitesse relative d'oxydation
Benzidine	1
<i>o</i> -phénylènediamine	1,4
<i>p</i> -phénylènediamine	2,9

Mais la laccase est très sensible à l'action du pH (7 et 5) et l'on peut se demander si le pH optimum d'action sur la benzidine ne se trouve pas très éloigné de celui sur l'ortho et la para diamine, ceci d'autant plus que si cet optimum se trouve à 6,35 pour l'hydroquinone, il est à 6,7 pour le galacol (5).

Si l'on établit, pour une même préparation de laccase, les courbes d'activité relative en fonction du pH pour : le galacol, l'*o*-diphénol, le *p*-diphénol, l'*o*-phénylènediamine, la *p*-phénylènediamine et la benzidine (fig. 2), on constate que lorsque les deux groupes OH ou NH₂ sont en ortho, le pH optimum est de 6,7 alors que s'ils sont en para, ce pH passe à 6,35 pour l'hydroquinone et à 6,25 pour la *p*-phénylènediamine (**). Or, le pH optimum pour la benzidine se place exactement à 6,25 comme pour la *p*-phénylènediamine.

En remarquant qu'au pH optimum d'action de la laccase sur la galacol, soit 6,7, cette substance est oxydée plus rapidement que l'hydroquinone à pH 6,35 (optimum) on voit que pour distinguer en toute certitude si les fonctions OH ou NH₂ sont en ortho ou en para, il faut considérer non pas la vitesse d'oxydation par la laccase mais rechercher le pH optimum d'action de cette oxydase sur le corps étudié.

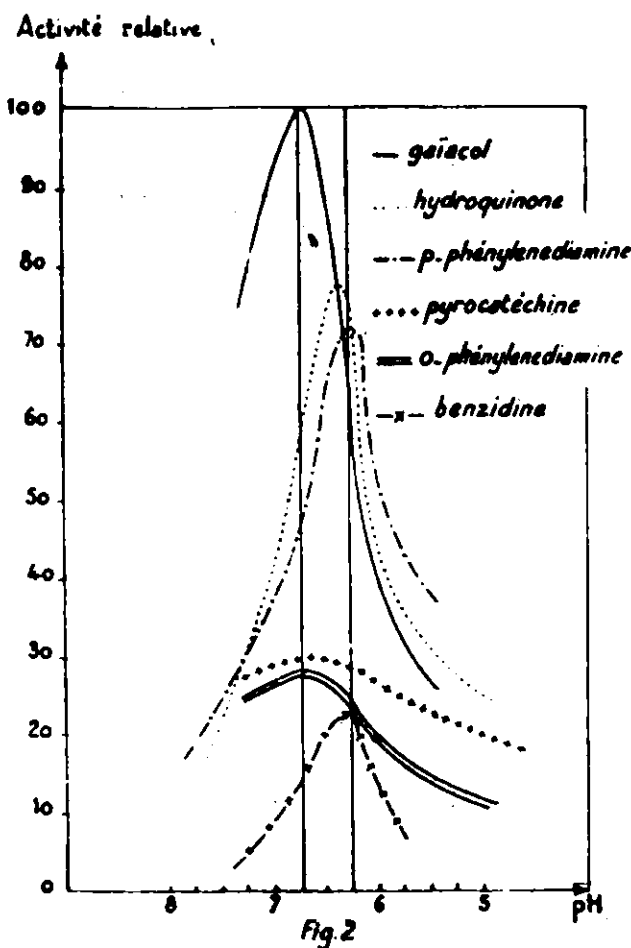
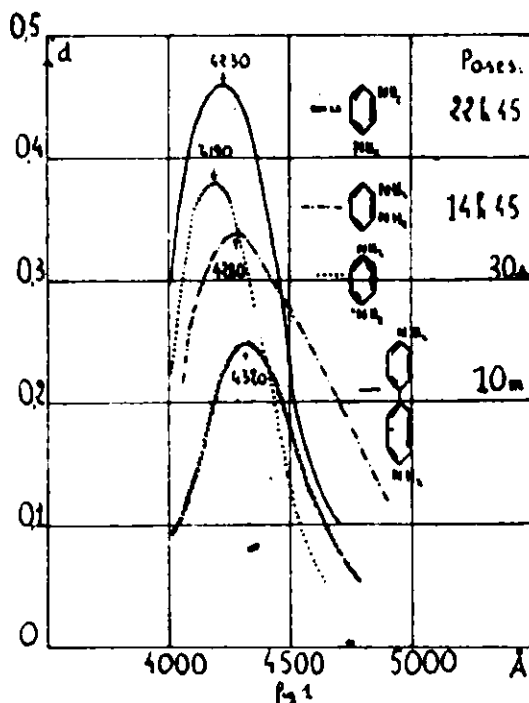
Conclusion. — La laccase nous donne par voie chimique la confirmation du fait trouvé par spectrographie de fluorescence de la benzidine : cette base doit être rapprochée non de l'*o*-phénylènediamine, mais de la *p*-phénylènediamine. Étant donné les connaissances actuelles sur la configuration spatiale de cette dernière substance, on ne peut pas en déduire de structure spatiale pour la benzidine et par conséquent il ne devient plus possible de dire que les groupements OH ou NH₂, en 4.4' sur le biphényl, rapprochent les deux noyaux benzéniques, par contre la laccase permet de confirmer l'hypothèse suivant laquelle, lorsque ces groupements sont en 2.2', les deux noyaux benzéniques ne peuvent pas être dans un même plan, mais se trouvent plutôt disposés suivant deux plans perpendiculaires entre eux :

(*) Spectres des bases solides (cristallisées) suivant la technique décrite dans ce bulletin (D. BERTRAND, *Fluorescence et constitution chimique*, 1).

(**) Étant donné les grandes variations d'activité pour une faible variation de pH, ceux-ci doivent être contrôlés avec beaucoup de soin, il est en outre nécessaire de faire de nombreuses mesures pour obtenir ces courbes en entier avec précision (ici environ une centaine par courbe).

en effet, la laccase n'oxyde pas la 2,2'-dihydroxydiphényl, prouvant d'après ce que nous avons dit plus haut que les deux hydroxyles phénoliques ne sont pas voisins.

(1) KAUFER, *Ann.*, 1907, 351, 151. — (2) CRAMER, in *Traité de Chimie organ.*, publié sous la direction de V. Grignard, Paris, 1941, p. 361. — (3) D. BERTRAND, *Fluorescence et constitution chimique*. I et VIII, ce bulletin. — (4) G. BERTRAND, *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, 1896, 15, 791. — (5) *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1944, 28, 45. — (6) Gabriel BERTRAND, *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, 1894, 11, 717. — (7) Gabriel BERTRAND, *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, 1907, 1, 1120.



N° 154. — Constitution des pseudorubrènes;
par MM. Charles DUFRAISSE et Gaston AMIARD (14.5.48).

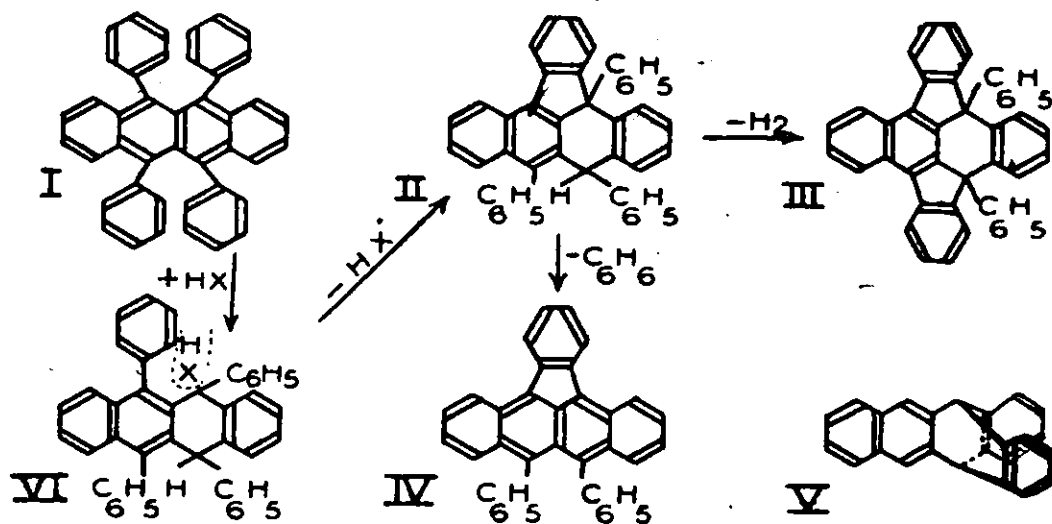
Étude sur la constitution des pseudorubrènes, produits d'isomérisation des rubrènes par les acides forts. Rappel des faits susceptibles de l'éclairer: conditions de formation et propriétés. La pyrolyse du pseudorubrène simple donne une masse violette dont les auteurs ont retiré un hydrocarbure violet, connu, le diphenyl-9.12 phénylène-10.11 naphtacène. La production de ce composé impose au pseudorubrène la constitution d'un triphényl-9.10.12 phénylène-10.11 dihydro-9.10 naphtacène. Cette structure est confirmée par la formation dans la même pyrolyse d'un hydrocarbure incolore et fluorescent, le dihydrorubrène ou diphenyl-9.10 diphenylène-9.12.10.11 dihydro-9.10 naphtacène. La première transformation a lieu avec élimination de benzène, que l'on a effectivement trouvé dans les vapeurs émises, à côté d'un peu de diphenyle.

La majeure partie (80 0/0) de la substance violette est retenue en solution dans une résine incolore; l'éventualité de la production de plusieurs corps violets est envisagée.

La constitution du pseudorubrène, l'un des principaux satellites du rubrène, était restée jusqu'ici en suspens.

Voici les données dont on dispose pour la régler. Le pseudorubrène est un isomère du rubrène, I, l'isomérisation étant obtenue à froid par les acides forts (1) (2). Cette transformation singulière est spécifique des mésotétrarylnaphtacènes (3); elle n'a lieu ni avec le naphtacène, ni avec ses dérivés mésodi- ou tri-phénylés (4); elle n'appartient pas non plus aux mésoarylanthracènes (*). Le pseudorubrène est incolore et non fluorescent. Il ne régénère pas le rubrène, mais, quand on le chauffe, il donne à son tour une transformation anormale, se manifestant par des vapeurs violet intense.

La formation d'un pseudorubrène exige donc la présence de deux paires de mésosommets et leur garnissage aryle complet. Cela suggère l'idée que la réaction implique l'activité spéciale de carbones triarylméthyliques et la coopération de deux mésosommets contigus. Considérant, d'après l'exemple du déhydrorubrène (5), III, la stabilité des cyclisations phényléniques sur mésosommets, il avait été supposé que l'un des phényles se couchait sur le mésosommet voisin (cyclisation en péri), avec passage en antio (7) de l'hydrogène ortho du phényle. Il en résultait la configuration II, qui fut envisagée (6) comme formule des pseudorubrènes et qui en faisait des triphényl-9.10.12-phénylène-10.11-dihydro-9.10-naphtacènes. Elle expliquait simplement, outre l'absence de couleur et de fluorescence, le passage facile à une molécule colorée, qui devait être le mésodiphénylphénylènenaphtacène, IV, hydrocarbure justement coloré en violet (8), et dérivant de II par élimination d'une molécule de benzène.



Cependant, malgré tous les efforts, on n'avait pas réussi à extraire le corps violet, ni même à amorcer seulement par des germes sa cristallisation dans les résines, bien que l'intense coloration de celles-ci parut témoigner d'une teneur élevée en produit coloré. Il semblait ainsi que le corps violet formé par pyrolyse du pseudorubrène puisse être différent de l'hydrocarbure violet déjà connu, IV. Comme la

(*) Toutefois, une transformation analogue a été signalée pour le tétraphényl-1.4.9.10 anthracène; or, ce corps est le benzologue inférieur du rubrène, dont il présente le groupement caractéristique en péri des quatre phényles (Weizmann, Bergmann et Haskelberg (10)).

mule II ne se prêtait pas à imaginer une transformation en une structure autrement chromophore qui fut autre que IV, il avait été suggéré (6) une deuxième mule, V, obtenue par basculage du phényle, non plus en péri, mais en antio; on pouvait en dériver une structure à caractère chromophorique approfondi, mais on n'a pas à être envisagée pour le moment.

Le point principal fixer à était donc de savoir si l'hydrocarbure IV se trouvait non dans les résines violettes. Nous avons repris cette étude en utilisant les procédés de la chromatographie.

Nous avons recherché d'abord les conditions optima de la pyrolyse. Soupçonnant que le départ de l'atome d'hydrogène serait facilité par un oxydant doux, nous avons essayé la litharge avec plein succès. La meilleure température est comprise entre 300° et 380°.

L'analyse chromatographique sur alumine a séparé une résine brune très adsorbable et une résine violette, dont on a retiré en petites proportions le corps violet tendu IV. L'identification a été faite par l'épreuve du mélange et la comparaison des spectres d'absorption (fig. 1). La transformation a été confirmée par l'étude des produits volatils issus de la réaction. On y a caractérisé le benzène et le diphenyle. La présence de ce dernier corps manifeste les difficultés de l'élimination des éléments d'une molécule de benzène. Celle-ci doit partir en deux tronçons isolés : le phényle et l'atome d'hydrogène, deux radicaux dont la stabilisation préalable conditionne l'arrivée normale de la réaction à son terme. Cette stabilisation peut se produire par union de deux radicaux entre eux, d'où résulte soit le benzène, soit le diphenyle; si on fixe l'un d'eux, l'hydrogène, sous forme d'eau par un oxydant, on favorise le départ de l'autre, le phényle, par déséquilibre. C'est ainsi que s'explique sans doute l'action favorable très nette de la litharge.

Mais la chromatographie a décelé la présence, insoupçonnée auparavant, d'un produit accessoire très important pour les conclusions de cette étude, le déhydro-rubrène, III. On voit, en effet, que la formule de ce corps dérivé de la formule II par le basculage d'un deuxième phényle, mais cette fois avec élimination de H₂. La formation de ce corps est un argument de même poids que celle du corps violet en faveur de la formule II, et l'apparition simultanée des deux corps complète la démonstration de la manière la plus convaincante.

Le mécanisme de la production du pseudorubrène ayant été donné antérieurement (6) (voir formule VI), avec les raisons nécessitant la présence d'une double série de mésosommets munis chacun d'un aryle, on doit considérer le problème de la constitution comme réglé.

Nous signalerons seulement un point qui appelle de nouvelles recherches.

Si l'on s'en tenait aux dosages spectrophotométriques, les rendements en diphenylphénylène-naphtacène, voisins de 50 0/0, seraient élevés pour une réaction de formation par pyrolyse. Cependant, bien que peu soluble, ce corps n'a pas été isolé à l'état cristallisé avec des rendements supérieurs à 10 0/0. La majeure partie, 40 0/0, est retenue par une résine violette qui en contient la moitié de son poids, concentration à laquelle le produit devrait cristalliser abondamment. On peut alors se demander si le corps violet de la résine est bien le même que celui des cristaux. La réponse serait affirmative si l'on s'en rapportait à la comparaison des coefficients d'absorptions, les spectres étant à peu près superposables, compte tenu de la dilution. Par contre, les caractères chromatographiques obligent à faire quelques réserves : la résine violette est un peu plus adsorbable que le corps cristallisé et elle ne se résout, ni par fractionnement chromatographique ultérieur, ni, d'ailleurs, par sublimation. Si le corps violet de la résine était le même que l'autre le constituant qui le retient en solution aurait les caractères suivants : incolore, doué d'une volatilité analogue à celle du corps cristallisable, mais avec une adsorbabilité plus grande et possédant enfin un pouvoir dissolvant élevé. Au cas opposé, les corps violets non cristallisés, fournis dans la pyrolyse, auraient des structures assez voisines de celle du corps cristallisé pour que leurs spectres n'en soient pas modifiés. Seules des expériences ultérieures permettront de faire un choix entre les deux hypothèses.

Toutefois, le résultat de cette étude ne changera rien aux conclusions qu'imposent la formation du dihydrorubrène et du diphenylphénylène-naphtacène pour attribuer au pseudorubrène la constitution II.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Transformation du pseudorubrène en corps violet.

Rien n'est plus simple que d'observer cette transformation : il suffit de chauffer brutalement du pseudorubrène en flamme nue dans un tube à essai, pour voir s'élever un nuage de vapeurs violettes, rappelant celles de l'iode.

Il a été trouvé plus avantageux d'effectuer la pyrolyse en présence d'un oxydant doux, la litharge. Une matière pulvérulente, chimiquement inerte, comme l'alumine, est sans action favorable.

La réaction ne commence qu'à 300° et son optimum est dans la région de 360°-380°. Au-dessus, le rendement décroît en faveur de la production d'une résine brune. La durée du chauffage augmente avec la masse de mélange à traiter. Il s'est révélé préférable de conduire l'opération sous vide, qui facilite la sublimation de la majeure partie de la matière transformée et lui évite une altération ultérieure.

Adsorption chromatographique.

Voici un type d'opération : 0,021 g de pseudorubrène mélangé à 0,2 g de litharge sont chauffés 45 minutes à 340° dans un bain métallique. La masse est épuisée au benzène et la solution amenée à sec. Le résidu, pesant 0,019 g est repris par 5 cm³ d'éther de pétrole, qui en dissout 0,015 g. La nouvelle solution est passée sur une colonne d'alumine Prolabo de 0,34 cm de long et 0,5 cm de diamètre. On étale le chromatogramme avec du solvant pur jusqu'à ce que la coloration, primitivement arrêtée à la moitié de la colonne d'adsorbant, atteigne le bas. Plusieurs zones apparaissent; ce sont, à partir du haut : 3 anneaux bruns nettement délimités et séparés, les 2 premiers, par une zone incolore, le deuxième et le troisième par une petite zone jaune; viennent ensuite une région de couleur jaune brun en dégradé, puis une région très pâle, suivie d'un long espace violet présentant un maximum d'intensité vers son milieu. On sépare 11 fractions et on les épuise isolément, avec de l'éther comme éluant.

Rien n'a cristallisé dans les produits extraits de la moitié supérieure, hormis une quantité infime d'aiguilles bleues, probablement du diphénylènenaphtacène, qui n'a pu être identifié avec certitude par manque de matière. La formation de cet hydrocarbure s'expliquerait par ses relations de constitution avec le déhydrorubrène (9).

Le corps violet cristallisable se trouve nettement en dessous du maximum de coloration c'est-à-dire presque au bas de la colonne, après la résine violette; le déhydrorubrène l'accompagne.

Préparation du diphénylphénylènenaphtacène, IV et du déhydrorubrène III

L'étude chromatographique a permis de mettre au point une méthode d'extraction par solvant de deux corps cristallisés, en évitant la complication du fractionnement par adsorbant.

La pyrolyse est conduite comme il est dit plus haut, mais à 360-380° et avec sublimation sous vide. On coupe le tube en dessous de l'anneau violet résineux que l'on sépare sans difficulté. On mouille la masse par un peu d'éther qui détermine la cristallisation. Après un jour de repos en tube bouché, on décante par centrifugation et on lave à l'éther; la liqueur mère abandonne encore quelques cristaux que l'on joint aux précédents après lavage.

Pour séparer les deux sortes de cristaux, on dissout dans le minimum de sulfure de carbone à chaud et on précipite la majeure partie du déhydrorubrène en ajoutant un volume double d'éther. Des lavages laissent le corps parfaitement incolore et pur (fus. instantanée au bloc d'or = 429°-430°, déhydrorubrène de référence et mélange des deux, fus. inst. = 428°-429°).

Le corps violet est plus difficile à débarrasser des dernières portions de son associé. On y parvient en l'obtenant en cristaux assez gros par évaporation lente de la liqueur mère; on trie à l'aiguille sous la loupe et on recommence le traitement jusqu'à ce que l'examen au microscope ne révèle plus la présence de cristaux blancs.

Le corps se présente en cristaux très foncés, paraissant noirs en masse, rouge bordeaux vu au microscope et donnant des solutions rouge bordeaux à violet, suivant la dilution. Le spectre (fig. 1 courbe *b*) est identique à celui du corps préparé par cyclisation de l'iodotriphénylnaphtacène (courbe *a*) (fusion instantanée = 266°-267°; diphénylphénylènenaphtacène de référence, fusion instantanée = 267°-268°; mélange des deux, fusion instantanée = 266°-267°. Spectres d'absorption des deux corps, fig. 1).

Résine violette.

On l'obtient par évaporation des liqueurs mères incristallisables ci-dessus; le lavage à l'éther de la litharge résiduelle en fournit une petite quantité supplémentaire qui n'abandonne pas de cristaux. Elle est rouge bordeaux en masse et donne des solutions rouge à violet suivant la dilution, tout comme les cristaux du corps violet. Elle sublime à 350° sous 5 mm, en laissant un résidu brun.

Soumise à l'adsorption chromatographique, elle abandonne en haut d'étroits anneaux bruns et s'étale ensuite sur la colonne en régions rouge violacé et rouge bordeaux, dont les spectres sont très voisins (fig. 1, courbes *d* et *e*). Aucune des deux portions ne donne de cristaux, après éluations séparées.

Le spectre de la résine totale (fig. 1, courbe c) coïncide sensiblement avec celui du diphénylphénylénénaphtacène, à la condition de réduire les ordonnées de celui-ci à $1/2$ (courbe f), ce qui correspond à une teneur de 500/0 en corps violet.

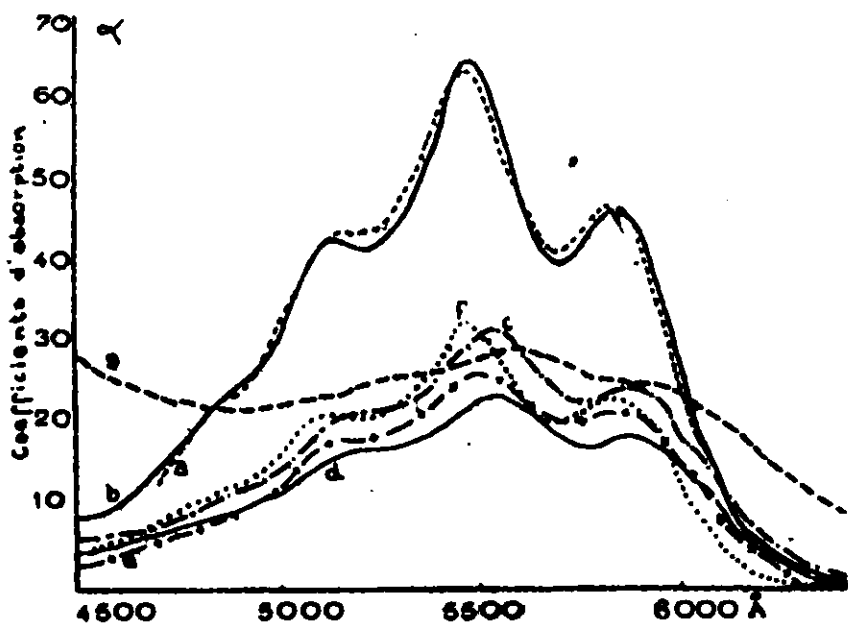


FIG. 1. — Spectres en solutions benzéniques.

- a) Diphénylphénylénénaphtacène.
 b) Corps violet cristallisé.
 c) d) e) Résine incristallisable sublimée; respectivement: c) en totalité; d) portion plus adsorbable; e) portion moins adsorbable.
 f) courbe c dont les ordonnées ont été réduites eu $1/2$.
 g) Résine brune.

Étude des corps de grande volatilité.

Pour recueillir les corps plus volatils que les deux corps cristallisés et la résine violette, on a conduit la pyrolyse dans un appareil en verre soudé comprenant, à la suite du tube à réaction, une canalisation recourbée en U et munie de deux étranglements. Ayant éliminé des réactifs et de l'appareil, par chauffage sous vide à 150° , toute trace de solvant et d'humidité, on effectue la réaction en maintenant dans de l'air liquide la partie recourbée de la canalisation. En fin d'opération, mais avant arrêt du vide, ce condenseur est séparé au chalumeau. Il est ensuite ouvert avec les précautions convenables, puis pesé plein d'air avant et après évaporation. Le liquide ainsi éliminé est du benzène, caractérisé par son odeur typique, sa facile cristallisation dans l'eau glacée et sa grande volatilité. Le diphénylyle, en faible quantité, est rassemblé par volatilisation en un anneau, dont on évalue le poids par comparaison avec celui d'un anneau similaire obtenu à partir d'un échantillon de référence; on le caractérise par l'épreuve du mélange, après l'avoir entraîné dans un capillaire, où l'on prend son point de fusion, puis celui de son mélange avec le produit de référence.

Une opération portant, par exemple, sur 0,193 g de pseudorubrène et 1,996 de litharge a fourni 0,0106 g de benzène et 0,0005 de diphénylyle.

Bilan général de la pyrolyse.

	Rendement en poids % de pseudorubrène
Déhydrorubrène	9
Diphénylphénylénénaphtacène cristallisé	8
Corps violet non cristallisé supposé identique au précédent	33,5
Résine volatile supposée associée	33,5
Résine brune	5
Benzène	6
Diphénylyle	0,3
Poids total	88,3

Ce bilan est satisfaisant pour une réaction de cette nature, la perte non justifiée n'atteignant que 11,7 0/0 et s'expliquant sans doute par la formation de matière insoluble, restée dans la litharge. La quantité d'eau formée est négligeable. Elle correspond à la production de 2 de déhydro-rubréne et 0,3 de diphényle, soit respectivement, 0,07 et 0,03 donc au total : 0,1 0/0. Dans l'opération décrite plus haut, la quantité formée atteint l'ordre de deux dixièmes de milligramme seulement; elle ne serait décelable que par une technique spéciale, très difficile à conduire en raison des causes d'erreur et n'ayant ici que peu d'intérêt.

Si l'on veut rapporter les rendements à leurs valeurs théoriques; le déhydro-rubréne se met à part, son poids étant sensiblement celui de la matière de départ : 530 pour 532.

Pour le diphenylphénylénénaphthacène, les rendements sont fort différents suivant qu'on les rapporte au produit effectivement isolé à l'état cristallisé, ou bien à la totalité de la matière violette considérée comme identique au corps cristallisé. Dans le premier cas, le rendement est de l'ordre de 10 0/0 et, dans le second, de 50 0/0.

Quant au benzène et au diphényle, rapportés à la formation de diphenylphénylénénaphthacène, leurs rendements ressortent respectivement de 41 0/0 et 2 0/0, soit au total 43 0/0, valeur en accord convenable avec le rendement supposé en corps violet total.

(1) Ch. MOUREU, Ch. DUFRAISSE et G. BERCHET, *C. R.*, 1927, 125, 1085. — (2) Ch. MOUREU, Ch. DUFRAISSE et L. ENDERLIN, *C. R.*, 1929, 122, 673. — (3) L. ENDERLIN, *C. R.*, 1931, 192, 1432; 1936, 202, 495. — (4) Ch. DUFRAISSE et R. HORCLOIS, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1936, 2, 1882. — (5) Ch. DUFRAISSE et L. ENDERLIN, *C. R.*, 1932, 194, 183. (Formule rectifiée : Ch. DUFRAISSE, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1936, 2, 1870). — (6) Ch. DUFRAISSE, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1936, 2, 1855. — (7) Pour cette nomenclature voir : Ch. DUFRAISSE et J. HOUPILLART, *C. R.*, 1938, 208, 756. — (8) Ch. DUFRAISSE et M. BADOCH, *C. R.*, 1931, 192, 529. — (9) M. BADOCH, *Ann. Chim.* (10), 1933, 20, 275. — (10) Ch. WEIZMANN, E. BERGMANN et L. HASKELEERO, *Chem. Soc.*, 1939, p. 391.

N° 155. — Sur la composition des soides gras de l'huile de colza française; par M^{lle} M. ROLLET et M. C. PAQUOT (14.6.45).

Les auteurs ont étudié l'huile de colza française et ont pu en établir la composition par cristallisation fractionnée des acides gras suivie de distillations fractionnées des esters méthyliques.

L'huile de colza a depuis quelques années pris une certaine importance en France par suite de la pénurie des autres matières grasses, aussi bien alimentaires qu'industrielles. Il était donc intéressant de préciser quelle était la nature et le pourcentage des divers acides gras qui la constituent. En effet, si de nombreux auteurs sont à peu près d'accord sur la nature de ceux-ci (érucique, oléique, linoléique, linolé-mique, plus des acides saturés en faible quantité), il y a des divergences assez notables quant à leurs proportions relatives, divergences tenant principalement à deux causes : origines différentes des graines et variétés botaniques légèrement différentes, imprécision des mesures.

Le tableau suivant montre les principaux résultats connus à ce sujet :

Huiles de crucifères	A. myristique	A. palmitique	A. stéarique	A. arachidique	A. béhénique	A. lignocérique	A. oléique	A. linoléique	A. linoléénique	A. érucique.
Huile de Colza (<i>Brassica campestris</i>) :										
d'Europe (1)		1				1	30	15	1	50 à 58
Anglaise (2)		1				1	32	15	1	50
Allemande (3)							87,8	10,6	3,5	43,5
des Indes (4)	1,5		1,6		0,5	2,4	20,2	14,5	2,1	57,2
du Japon (5)		3,5			0,8		14	24	2	55
Huile de Ravison (<i>Brassica campestris</i> var.) (2)		2			0,5	2	20,5	25,5	2	47,5
Huile de moutarde blanche (<i>Brassica alba</i>) (2)		2		1		1	28	14,5	1	52,5
Huile de moutarde noire (<i>Brassica nigra</i>) (2)		2				2	24,5	19,5	2	50
de moutarde russe (<i>Brassica</i>) (4)	0,5				3,8	1,1	32,3	18,1	2,7	41,5

Vu ces divergences, nous nous sommes attachés, en liaison avec l'Institut Technique d'Études et de Recherches des Corps Gras (I. T. E. R. G.), à déterminer la composition des acides gras de l'huile de colza française.

Méthodes de séparation des acides gras.

Trois groupes de méthodes peuvent être envisagés pour séparer les divers acides gras d'une huile, et ont été utilisés à maintes reprises :

1° Séparation des acides par différence de solubilité de leurs sels métalliques, sels de Pb (les savons de Pb des acides éthyléniques sont solubles dans l'éther, ceux des acides saturés y sont insolubles), sels de Li ou de Mg (cristallisation dans l'alcool).

2° Séparation par distillation fractionnée des acides gras eux-mêmes, ou de leurs esters méthyliques ou éthyliques.

3° Cristallisation fractionnée des acides gras dans l'alcool ou l'acétone : préparation (6) de l'acide érucique à partir de l'huile de colza par cristallisation dans l'alcool à -10° (l'acide érucique précipite), séparation (7) de l'acide oléique à partir de l'huile d'olive par cristallisation dans l'acétone à -20° (les acides saturés cristallisent et le filtrat n'en contient plus que 1 0/0), élimination (8) de l'acide linoléique de l'acide oléique par cristallisation dans l'acétone à -60° .

Principe de la méthode employée et résultats.

Dans cette étude de l'huile de colza française, nous nous sommes arrêtés à la méthode suivante :

Les acides gras bruts de l'huile de colza sont cristallisés dans l'alcool à -10° , ce qui permet de séparer 2 fractions : une fraction qui cristallise, riche en acide érucique et que nous appellerons « acides solides » (41 0/0) et une fraction restant en solution, appauvrie en acide érucique, et que nous appellerons « acides liquides » (59 0/0).

Ces 2 fractions ont séparément été estérifiées par l'alcool méthylique (en présence d'acide chlorhydrique sec), puis les esters méthyliques ont été soumis à plusieurs tours de distillation sous vide (4 mm). La marche du fractionnement a été suivie par l'indice de saponification et par l'indice d'iode (Wijs).

Les fractions provenant des acides solides sont riches en érucate de méthyle, et certaines sont constituées par de l'érucate pratiquement pur. On trouve, en outre, dans ces fractions un peu d'oléate et de linoléate.

Après saponification de la fraction de tête provenant des acides solides, on a pu isoler en très faible quantité par cristallisation à -10° dans l'acétone un acide saturé (1. I = 9,5) : l'acide palmitique.

De façon analogue les fractions de queue provenant des acides solides laissent cristalliser en très faible proportion dans l'acétone à -10° un ester solide à la température ambiante, qui, par saponification et recristallisation de l'acide dans l'alcool, s'est révélé être l'ester de l'acide lignocérique.

Dans les fractions provenant des acides liquides on a pu isoler : de l'érucate à peu près pur, et des fractions constituées par des mélanges d'oléate et de linoléate, contenant de très faibles quantités de linoléaté.

Les chiffres obtenus, calculés à partir des poids des diverses fractions et de leurs indices d'iode et de saponification, permettent d'attribuer la composition suivante au mélange des acides gras provenant de l'huile de colza française :

	0/0
Acide érucique	51
Acide oléique	29
Acide linoléique	16
Acide linoléique	1
Acide palmitique	1,5
Acide lignocérique	1,5

Les conditions de travail pénibles existant au moment de cette étude (juin-juillet 1944) n'ont pas permis de pousser plus avant les résultats obtenus.

(1) E. ANDRÉ, Corps gras-savons, 1943, 1, 8. — (2) HILDITCH, RILEY et VIDYARTHI, J. Soc. Chem. Ind., 1927, 46, 457. — (3) TAUFEL et BAUSCHINGER, Z. Untersuch. Lebensm., 1928, 56, 253. — (4) SUDBOROUGH WATSON et RAMASWANI AYYAR, J. Indian Inst. Sci., 1928, A, 9, 25. — (5) RICHIRO YAMASAKI et Kentaro ICHIHARA, Bull. Chem. Soc. Japan, 1936, 11, 114. — (6) NOLLER et TALBOT, Organic Syntheses, 1930, 10, 44. — (7) HARTSUCH, J. Amer. Chem. Soc., 1939, 61, 1142. — (8) SMITH, J. Chem. Soc. London, 1939, p. 974.

(Laboratoire de Chimie de l'E. N. 8. et I. T. E. R. G.)

N° 158. — Aminoalcools arylaliphatiques : Préparations et dérivés;
par M. A. FUNKE et M^{lle} O. ROUGEAUX (14.8.48).

Les aminoalcools occupent une place importante dans le domaine de la chimie thérapeutique. Non seulement quelques-uns ont été utilisés tels quels ou sous forme d'esters (éphédrine, adrénaline, stovaline, novocaine, choline, etc.), mais encore ils servent de matière première pour introduire un reste oxyaminé ou diaminé dans des noyaux, ce qui a permis de préparer des médicaments du plus haut intérêt, tels que la Plasmoquine ou Praequine. L'oxhydrile de l'aminoalcool peut en effet être remplacé très facilement par un halogène et les amines halogénées ainsi obtenues réagissent soit sur des amines, soit sur des phénols sodés pour donner des diamines ou des éthers phénoliques d'amino-alcools (sympatholytiques).

La préparation et l'étude d'une série peu connue d'amino-alcools permet donc de prévoir un grand nombre d'applications. L'objet du présent travail est, d'une part, la mise au point d'une méthode pratique pour obtenir des aminoalcools de type : $R_1 = N(CH_2)_n C_6H_4(CH_2)_m OH$, et, d'autre part, d'introduire leurs dérivés halogénés soit sur des phénols pour obtenir des éthers aminés des phénols, soit sur des amines (genre méthoxyaminoquinoléine) pour obtenir des diamines.

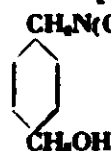
La condensation avec la méthoxy-6 amino-8 quinoléine et la méthoxy-2 dichloro-6.9 acridine nous a conduit à des produits possédant une action antipaludique intéressante et qui font l'objet d'une autre publication (*).

Enfin, nous avons commencé une série d'aminoalcools très voisins en séparant du noyau, soit la fonction amine, soit la fonction alcool, par deux groupements CH_2 ,

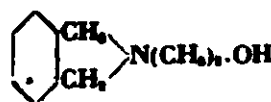


L'ensemble de ce travail a été effectué à l'Institut Pasteur dans le Laboratoire de Chimie Thérapeutique sous la direction de M. E. Fourneau.

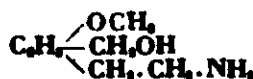
Préparation de l'alcool p-diéthylamino toluylique.



Malgré la simplicité de leur molécule, les aminoalcools arylaliphatiques décrits dans la littérature sont très rares. Von Braun (1) a préparé à partir du diméthyl-dihydro-isoadollalum par distillation sous pression réduite l'alcool o-diméthyl-



aminométhylbenzylque; mais cette méthode ne s'applique évidemment qu'aux dérivés ortho et ne peut être généralisée. Reichert (2) a préparé un autre aminoalcool arylaliphatique dérivé de la phényléthylamines.



Plusieurs méthodes de préparation peuvent être envisagées.

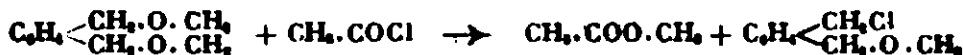
1° Saponification partielle du diacétate de p-xylène glycol par un acide halogéné, remplacement de l'halogène par la diéthylamine et désacétylation. Après quelques essais nous avons abandonné cette méthode car, il est difficile de séparer la petite partie de monoacétate chloré du dérivé dichloré que l'on obtient en majeure partie;

2° Réduction par la méthode de Bouveault de l'ester éthylique de l'acide p-diéthylaminotoluylique déjà préparé par A. Elnhorn (3). Nous avons obtenu l'aminoalcool avec un rendement de 30 0/0;

3° Comme cette seconde méthode nous paraît difficilement réalisable industriellement, nous préconisons les procédés suivants qui donnent satisfaction quant au rendement et qui sont d'une facile exécution pratique.

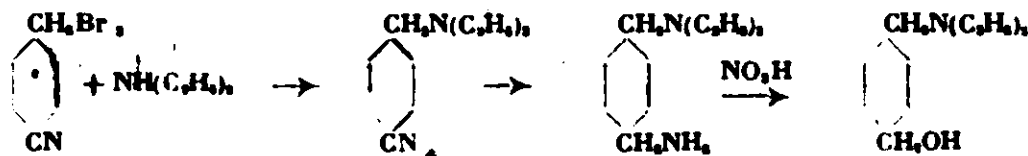
(*) A. FUNKE, D. BOVET et G. MONTÉZIN, *Ann. Institut Pasteur* 1945 (sous presse).

En se basant sur les travaux de Descudet (4), Quelet (5) a pu obtenir par action du chlorure d'acétyle sur l'éther diméthylque du *p*-xylylène-glycol, le dérivé chloro-alcoylé d'après l'équation suivante :



Nous avons remplacé le chlore par la diéthylamine et avons transformé l'éther oxyde en alcool en passant par le bromé, puis par l'acétate de l'alcool;

4° Par transformation en oxhydrile de la fonction amine primaire des diamines de formule générale NH_2CH_2 , C_6H_4 , $\text{CH}_2\text{N(R)}_2$. Les diamines primaires tertiaires servant de matière première sont elles-mêmes facilement obtenues par condensation avec une amine secondaire des nitriles arylques bromométhylés, suivie de la réduction du groupement nitrile en aminométhyle.



PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1° *Réduction par le sodium et l'alcool de l'ester éthylique de l'acide diéthylaminotoluylque.* — Ester : 14 g, dissous dans alcool : 50 cm³; sodium : 14 g dans alcool : 150 cm³. La réaction se fait de la manière habituelle et se termine par 1 h. 30 de chauffage au bain d'huile à 90°. L'extraction chloroformique permet d'isoler l'aminoalcool qui bout à 165° sous 18 mm. Rendement : 3 g.

Dosage. — Subst. 0,1158. Calculé 6,11 ClH N/10 Trouvé 6,2.

2° *Action de la diéthylamine sur le chloro méthoxy-*p*-xylylène.* — Cette réaction a lieu en milieu alcoolique en prenant 2 mol. d'amine pour 1 mol. de chloré; elle est complétée par un chauffage de 2 h. 30 au bain-marie. Le dérivé aminé est isolé par extraction à l'éther du résidu alcoolique traité par de la lessive de soude diluée. Le produit distille entre 120°-125° sous 3 mm. Rendement 95 0/0.

Dosage. — Subst. 0,2504. Calculé 12,1 Trouvé 12,2 ClH N/10.

La déméthoxylation se fait par l'acide bromhydrique à 48 0/0 en tube scellé à 120°. 10 g de l'amine et 37 g d'acide bromhydrique à 48 0/0 sont chauffés pendant 3 heures. Par évaporation à sec le bromhydrate du dérivé bromométhylé cristallise. Recristallisé dans l'alcool ou dans l'eau il fond entre 170 et 175°. Rendement à peu près quantitatif.

Dosage. — Br Calculé 47,4 Trouvé 46,9.

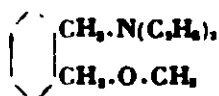
La base libre est peu stable et se transforme assez rapidement en ammonium quaternaire. Elle distille entre 140°-145° sous 5 mm.

Le dérivé bromométhylé est transformé en alcool en le traitant par l'acétate de potassium sec dans l'acide acétique pendant 4 heures à l'ébullition. La majeure partie de l'acide acétique est chassée dans le vide; le résidu, repris par de la lessive de soude, est chauffé pendant quelques minutes au bain-marie.

Par extraction à l'éther et distillation on obtient l'amino-alcool Eb₁₀ : 165°, identique à celui obtenu par la méthode précédente. Rendement : 70 0/0.

Dosage. — Subst. 0,1158. Calculé 6,0 ClH N/10. Trouvé 6,2.

L'isomère en ortho a été préparé d'une façon tout à fait identique. Le diéthylaminométhoxy *o*-xylylène passe à 128° sous 20 mm.

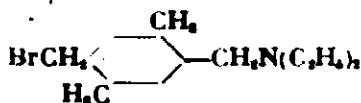


Dosage. — Subst. 0,2991. Calculé 14,4 ClH N/10. Trouvé 14,4.

Le bromhydrate de diéthylaminométhyl-2 bromométhylbenzène cristallise dans l'alcool sous forme de paillettes.

Dosage. — Br Calculé 47,4 Trouvé 47,8.

En suivant le même cycle de réactions nous avons également obtenu le diéthylaminométhyl-4 diméthyl-3.6 bromométhylbenzène :



Nous avons constaté que la base libre est très stable et peut être distillée sans formation d'ammonium quaternaire. Eb. : 150°-155°.

Dosage. — Subst. 0,228. Calculé 8,0 ClH N/10. Trouvé 8,2.

3° Diéthylamino méthyl-4 benzylamine $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. — On chauffe au bain-marie en milieu alcoolique 196 g de bromométhyl-4 benzonitrile avec 166 g de diéthylamine. Quand la condensation est terminée, on laisse refroidir et on filtre le bromhydrate de diéthylamine formé. On chasse l'alcool de la solution filtrée, on reprend le résidu par de l'éther en présence de soude caustique, lave et sèche la solution étherée, on chasse l'éther et distille le résidu sous pression réduite. La diéthylaminométhyl-4 benzonitrile ainsi obtenu passe entre 155°-160° sous 20 mm.

Dosage. — Subst. 0,1974 Calculé 10,5. Trouvé 10,7 ClH N/10.

Ce nitrile est ensuite réduit catalytiquement en solution dans la tétraline en présence de Ni-Raney sous pression d'hydrogène de 80 atmosphères et à une température de 70°; la durée de la réduction est d'environ 25 minutes. La diéthylaminoéthyl-4 benzylamine est isolée de la façon habituelle. Elle distille entre 145°-150° sous une pression de 20 mm.

Dosage. — Subst. 0,3335. Calculé 3,4 Trouvé 3,4 ClH N/10.

Pour transformer la fonction amine primaire en alcool on dissout 100 g de diéthylaminométhyl-4 benzylamine dans 110 g d'acide acétique cristallisable et on ajoute 20 cm³ d'eau. A la solution froide on ajoute peu à peu une solution de 50 g de nitrite de soude dissous dans le minimum d'eau. Il se produit immédiatement un intense dégagement d'azote et la solution s'échauffe. On refroidit dans un courant d'eau. Quand le dégagement d'azote a cessé on chauffe environ 15 minutes au bain-marie pour achever la réaction; la solution est alcalinisée et extraite à l'éther; on sèche la solution étherée, chasse le solvant et fractionne le résidu sous pression réduite. On obtient ainsi 90 g d'alcool diéthylamino méthyl-4 benzylique qui passe à 165° sous 18 mm.

Dosage. — Subst. 0,1794. Calculé 9,3 Trouvé 9,2 ClH N/10.

La fonction alcoolique peut à son tour être transformée facilement en dérivé halogéné correspondant, par exemple en faisant passer pendant quelques heures un courant de gaz chlorhydrique dans la solution alcoolique de l'aminoalcool chauffé à l'ébullition sur le bain-marie. Après évaporation de l'alcool, l'huile résiduelle se prend lentement en masse cristalline. Essoré, le chlorhydrate de diéthylaminométhyl-4 chlorométhylbenzène est recristallisé dans l'alcool. F. 190° (déc.).

Dosage. — Cl Calculé 28,05 Trouvé 28,6.

Dérivé benzoylé. — Il suffit de mélanger à froid des quantités équimoléculaires d'aminoalcool et de chlorure de benzoyle en milieu benzénique pour provoquer la réaction. Il se forme d'abord un trouble et en peu de temps le chlorhydrate du dérivé benzoylé se sépare sous forme d'une masse cristalline. Pour purifier cette dernière il suffit de bien triturer avec de l'éther. On essore et lave abondamment avec de l'éther. F. 170°-175°. On peut facilement recristalliser le chlorhydrate dans l'alcool méthylique.

Dosage. — Cl Calculé 4,199 Trouvé 4,20.

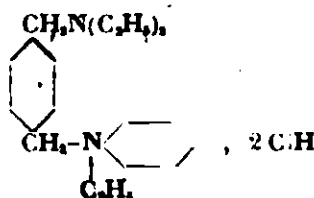
L'aminoalcool en méta se prépare de la même façon. Par réduction du nitrile on obtient la diéthylaminométhyl-3 benzylamine Eb. : 150°-155°.

Dosage. — Subst. 0,2410. Calculé 25,1 ClH N/10 Trouvé 25,3.

L'alcool diéthylaminométhyl-3 benzylique distille entre 160°-165° sous 20 mm.

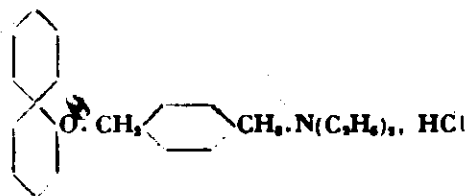
Dosage. — Subst. 0,137. Calculé 7,1 ClH N/10 Trouvé 6,9.

Comme nous l'avons déjà dit au début, les applications des produits que nous venons de décrire sont très variées. Nous nous bornons à en citer trois.

Diéthylaminométhyl-4 benzyléthylaniline.

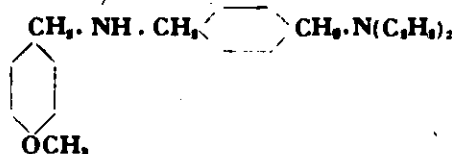
On chauffe 1 molécule de bromhydrate de diéthylaminométhyl-4 bromométhyl benzène avec 2 molécules d'éthylaniline en milieu alcoolique pendant 4 heures au bain-marie. La diamine passe sous 5 mm à 200°. Dichlorhydrate P. 213°. Rendement 95 0/0.

Dosage. — Subst. 0,250. Calculé 8,4 Trouvé 8,6 ClH N/10 (monochlorhydrate).

Diéthylaminométhyl-4 benzyloxydiphényle.

o-Oxydiphényle (1 mol.) 8,5 g/bromhydrate de diéthylamino-méthyl-4 bromoéthylbenzène (1 mol.) 16,8 g/sodium (2 mol.) 2,3 g/alcool 10 cm³. On dissout l'*o*-oxydiphényle dans la solution alcoolique d'éthylate de sodium et on ajoute le bromhydrate. Il se produit une réaction. On chauffe ensuite en tube scellé à 120°. L'alcool est chassé, la base mise en liberté par de la lessive de soude et extraite à l'éther. Elle distille à 260° sous 5 mm. Rendement 80 0/0. Chlorhydrate P. 194°.

Dosage. — Cl Calculé 9,283 Trouvé 9,132.

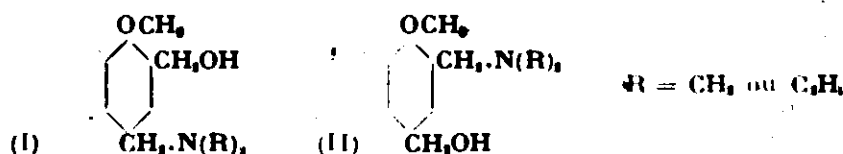
Diéthylaminométhyl-4 méthoxy-4' dibenzylamines.

On met en réaction 1.5 molécule d'aldéhyde anisique avec 1 molécule de diéthylaminométhyl-4 benzylamine et on réduit la base de Schiff ainsi formée par le sodium en milieu alcool amylique.

Dosage. — Subst. 2,230. ClH N/10 Calculé 14,9 Trouvé 14,5.

Préparation d'alcools méthoxy dialcoylaminométhylbenzyliques.

Nous avons préparé les deux isomères suivants :



Pour obtenir le corps *I* on part du méthoxy-2 chlorométhyl-5 benzaldéhyde dont la préparation a été décrite par Stoermer et Behn (6) et Reichert (7). L'halogène est remplacé par une amine et la fonction aldéhyde réduite en alcool par l'amalgame de sodium. L'isomère *II* se prépare de la même manière en partant du méthoxy-4 chlorométhyl-5 benzaldéhyde préparé par Quelet (8).

Les dérivés benzoylés de ces aminoalcools possèdent des propriétés anesthésiques analogues à celles des dérivés benzoylés de l' aminoalcool précédent.

I. *Alcool méthoxy-2 diéthylaminométhyl-5 benzylique.* — On fait réagir 2 molécules de diéthylamine sur 1 molécule de méthoxy-2 chlorométhyl-5 benzaldéhyde en milieu alcoolique vers 60°. On abandonne 24 heures à la température ordinaire, on chasse l'alcool, ajoute la soude diluée et extrait à l'éther. Eb., : 147°. Rendement 90 0/0.

Dosage. — Subst. 0,2310. Calculé 10,4 Trouvé 9,8 ClH N/10.

Réduction de la fonction aldéhyde par l'amalgame de sodium : Aldéhyde 22 g, alcool 255 cm³/ClH conc. q. s. pour former le chlorhydrate, acide acétique 152 g, amalgame de sodium 1.355 g. Après réduction on chasse l'alcool, on reprend le résidu par de la lessive de soude en excès, et extrait à l'éther. Eb., : 150°-153°. L'aminoalcool est une huile visqueuse. Le chlorhydrate fond vers 130°. Rendement 80 0/0.

Dosage. — Subst. 0,2585. Calculé 11,59 Trouvé 11,3 ClH N/10.

Dérivé benzoylé. — Par action de chlorure de benzoyle en présence de pyridine. Eb., : 218°. Chlorhydrate F. = 165°-170°.

Dosage. — Subst. 0,324. Calculé 9,9 Trouvé 9,6 ClH N/10.

II. *Alcool méthoxy-4 diéthylaminométhyl-5 benzylique.* — Par réduction du méthoxy-4 diéthylaminométhyl-5 benzaldéhyde. Eb., : 150°-153°.

Dosage. — Subst. 0,254. Calculé 11,8 Trouvé 11,1 ClH N/10.

Dérivé benzoylé. — Base Eb., : 212°-215°. Chlorhydrate F. = 166°.

Dosage. — Subst. 0,5641. Calculé 17,2 Trouvé 17,5 ClH N/10.

Alcool méthyl-4 diméthylaminométhyl-5 benzylique. — Eb., : 150°-160°.

Dosage. — 0,2447 Calculé 12,5 Trouvé 12,4 ClH N/10.

Dérivé benzoylé. — Base Eb., : 220°. Chlorhydrate F. = 170°.

Dosage. — Subst. 0,297. Calculé 9,9 Trouvé 10,0 ClH N/10.

Action de l'anhydride acétique. — Par action à chaud de 2 molécules d'anhydride acétique sur l'alcool méthoxy-4 diéthylaminométhyl-5 benzylique, la chaîne aminée est coupée et on obtient à côté du diéthylacétamide, le diacétate du glycol correspondant Eb. : 170°-180° sous 2,2 mm.

En ne faisant réagir qu'une molécule on peut isoler le dérivé acétylé de l'alcool. Eb., : 155°.

Dosage. — Subst. 0,238. Calculé 8,9 Trouvé 9,1 ClH N/10.

. . .

La série d'aminoalcools où les fonctions, soit amine, soit alcool, sont séparées du noyau par deux groupements CH₂, se distingue par une grande simplicité de préparation.

En effet, les deux atomes d'halogène de la matière première qui est le chlorométhyl-1 chloroéthyl-4 benzène, ont une réactivité si différente qu'une fixation sélective devient très facile.

Le chlorométhyl-1 chloroéthyl-4 benzène ClCH₂C₆H₄CH₂CH₂Cl se prépare par chlorométhylation de l'*w*-chloroéthylbenzène d'une façon analogue à la préparation du dichloro-*p*-xylène déjà décrit dans la littérature (5); la seule modification consiste à opérer à froid en laissant monter la température d'elle-même jusqu'à 80° au lieu d'opérer dès le début à chaud. On diminue de cette façon la formation de résines et on améliore le rendement. La durée de passage du gaz chlorhydrique est d'environ une heure et demie. En partant de 330 g de chlorure de phényléthyle on obtient 150 g de dérivé dichloré et 150 g de la matière première sont récupérés.

Dosage. — Cl Calculé 37,56 Trouvé 37,16.

Chloroéthyl-4 diéthylbenzylamine (C₆H₅)₂ NCH₂C₆H₄CH₂CH₂Cl. — Pour préparer ce corps il suffit de faire réagir à froid sur le dichloré précédemment décrit 2 molécules de diéthylamine en milieu alcoolique. Après repos d'une nuit on essore le chlorhydrate de diéthylamine, on chasse le solvant et sépare la base chlorée en ajoutant une solution diluée de lessive de soude; on l'extrait à l'éther et on distille

après élimination du solvant. $E_{b_{10}}$: 160°. En partant de 40 g de dichloré on obtient 27 g de chloroéthyl-4 diéthylbeazylamine.

Dosage. — Subst. 0,2269. Calculé 10,08 Trouvé 10,1 HCl N/10.

Alcool diéthylaminométhyl-4 phényléthylque $OHCH_2CH_2C_6H_5CH_2N(C_2H_5)_2$. — On chauffe en tube scellé à 160° pendant 48 heures un mélange de 30 g d'amine chlorée, 18 g d'acétate de soude fondu, 50 cm³ d'alcool. Après évaporation de l'alcool on reprend par la soude et l'eau et on épuise à l'éther. Le produit passe entre 170°-172° sous 20 mm. L'acétate qui s'était formé d'abord s'est donc saponifié pendant l'opération de séparation.

Dosage. — Subst. 0,2022. Calculé 8,7 Trouvé 9,5 HCl N 10.

Dérivé benzoylé. — On fait réagir des quantités équimoléculaires d'aminealcool et de chlorure de benzoyle en milieu benzénique. Il se dépose d'abord une huile qui se transforme spontanément en une masse cristalline. On complète la réaction par un léger chauffage au bain-marie. Recristallisé dans un mélange alcool-éther le chlorhydrate fond à 155°.

Dosage. — Cl Calculé 10,5 Trouvé 10,5.

Alcool diéthylaminoéthyl-4 benzylque $OH-CH_2-C_6H_5-CH_2-CH_2N(C_2H_5)_2$. — On fait d'abord l'acétate $CH_3-CO-O-CH_2-C_6H_5-CH_2-CH_2Cl$, en chauffant pendant 5 heures 40 g de chlorométhyl-1 chloroéthyl-4 benzène avec 20 g d'acétate de potasse sec dans 60 cm³ d'acide acétique cristallisable. Le dépôt de chlorure de potassium est filtré et l'excès d'acide acétique chassé dans le vide. On reprend par de l'eau et de l'éther et on lave plusieurs fois par une solution de bicarbonate. Isolé le produit distille sous 22 mm à 175°. Rendement 31 g.

Dosage. — Cl Calculé 16,7 Trouvé 16,2.

Il suffit de chauffer ensuite cet acétate avec 3 molécules de diéthylamine en milieu benzénique dans un tube scellé à 120° pour obtenir directement l'aminealcool cherché. $E_{b_{10}}$: 180°.

Dosage. — Subst. 0,209. Calculé 10,0 Trouvé 10,3 HCl N/10.

Le **dérivé benzoylé** correspondant s'obtient de la façon habituelle. La base benzoylée passe entre 210°-218° sous 8,5 mm.

Dosage. — Subst. 0,2150. Calculé 6,9 Trouvé 7,0 HCl N/10.

Dosage. — Cl Calculé 10,5 Trouvé 10,4 (chlorhydrate).

(1) VON BRAUN, B., 1918, 51, 105. — (2) B. REICHERT, Arch., 1939, 877, 261. — (3) A. EINHORN, (An., 0088, 310, 205. — (4) DESCUBET, Thèse Doctorat Sc., Paris, 1908, p. 8. — (5) QUELET, Bull., 1903 (4), 88, 228. — (6) R. STORMER et K. BEHN, Ber., 1901, 34, 2455. — (7) B. REICHERT, Arch., 1942, 88, 165. — (8) QUELET, C. R., 19.., 888, 288.

N° 157. — Sur les dosages néphélométriques;

par MM. E. CANALS, A. CHARRA et M^{lle} G. RIETY (18.6.45).

Nous avons indiqué précédemment (1) que les méthodes néphélométriques par diffusimétrie, couramment utilisées en analyse, comportent de nombreuses causes d'erreur. Ainsi une même masse de substance (SO_4Ba) mais préparée de façon différente, se présente sous des formes cristallines différentes; elle ne diffuse pas la même intensité lumineuse.

Avec la même substance, à l'état amorphe en particules sphériques de dimensions inférieures à 1 micron, la proportionnalité entre l'intensité diffusée et la masse diffusante paraît se maintenir. Toutefois la présence ou l'absence de certains ions étrangers apporte une perturbation.

Ch. Guillaumin (2), à propos du dosage du soufre sanguin par diffusimétrie, remarque que $ClNa$ accroît notablement (20 0/0) le taux de lumière diffusée. Par contre, le chlorure de potassium n'aurait pas d'influence.

Nous avons essayé de contrôler ces faits, tout d'abord avec $ClNa$, soit en nature, soit en le formant au sein du liquide par action de ClH et de $ONaH$ (le taux de sel perturbateur restant le même), puis avec ClK et $ClLi$.

Nous avons préparé le réactif précipitant gélatiné de Chatron (3) que nous avons amené à un pH voisin de 2,3 par addition d'acide chlorhydrique N. D'autre part, nous avons mis en œuvre des quantités croissantes de sulfate de potassium

TABLEAU I.

PRÉCIPITATION A FROID.

Sels perturbateurs à la dose de 0,6 mol. par litre de suspension.

Concentrations mg/cm ³		Témoins	ClK	ClNa	CH + HONa	ClLi
0,028	(1 + i)10 ³	15	14,7	16	17	21
0,035		20,5	20,7	23	23	30
0,047		28	27	32	32	39
0,023	$\frac{i}{I} 10^3$	24	24	30	28	34
0,035		25	24	32	30	38
0,047		27	27	34	38	40
0,023	δ	0,08	0,08	0,09	0,09	0,12
0,035		0,12	0,11	0,14	0,13	0,18
0,047		0,16	0,16	0,18	0,18	0,24

TABLEAU II.

PRÉCIPITATION A CHAUD.

Sels perturbateurs à dose de 0,6 mol. par litre de suspension.

Concentrations mg/cm ³		Témoins	ClK	ClNa	CH + HONa	ClLi
0,028	(1 + i)10 ³	18,8	15,2	15	15	25
0,035		30	23	26	25	39
0,047		37	30	32	38	49
0,023	$\frac{i}{I} 10^3$	29	31	27	28	40
0,035		35	36	30	33	45
0,047		37	39	36	36	45
0,023	δ	0,09	0,08	0,08	0,08	0,13
0,035		0,13	0,12	0,12	0,12	0,20
0,047		0,17	0,17	0,16	0,16	0,25

en présence d'une même proportion de sel neutre (ClNa, ClLi) et porté le tout à un même volume (42 cm³) et au même pH (2,3) par addition d'acide chlorhydrique N/100. Nous versions dans la solution de sulfate de potassium la même quantité de réactif gélatiné barytique. Nous avons ainsi obtenu des masses croissantes de sulfate de baryum (0,023, 0,035, 0,047 mg/cm³).

Dans une première expérience la réaction de précipitation se faisait à froid, dans une deuxième, elle se faisait au bain-marie bouillant. Les observations étaient faites une heure après la précipitation. Nous avons pour chaque échantillon fait l'examen microscopique du précipité, déterminé l'intensité diffusée $I + i$, le facteur de dépolarisation $\rho = i/I$, la densité optique δ .

Le réactif gélatiné diffuse une certaine proportion de lumière; celle-ci est très faible par rapport à la diffusion par le sulfate de baryum, néanmoins, nous en avons tenu compte dans nos résultats expérimentaux (voir tableaux I et II). La température moyenne des mesures est de 12°.

L'aspect des particules visibles ne semble pas modifié. Celles-ci se présentent sous forme de particules sphériques de dimensions voisines de 1 micron.

La densité optique ne varie pas sensiblement que l'on opère à froid ou à chaud, sauf en présence de chlorure de lithium.

Le facteur de dépolarisation subit une variation avec la nature du sel introduit : 1° à froid, les chlorures de sodium et de lithium ont une action amplificatrice d'autant plus forte que le poids moléculaire du sel est plus faible. Le chlorure de potassium n'a pas d'action; 2° à chaud, le chlorure de lithium entraîne seul une augmentation du facteur de dépolarisation.

L'intensité diffusée varie linéairement avec la masse de sulfate de baryum diffusante, quelle que soit la nature du sel ajouté.

En ce qui concerne la valeur de cette intensité, Li⁺, le plus léger des ions étudiés, paraît avoir une action amplificatrice importante à froid et à chaud; Na⁺ produit une amplification à froid et une diminution à chaud; K⁺, le plus lourd, est sans action à froid, mais à chaud il diminue légèrement l'intensité diffusée.

En somme, d'après cette première série d'expériences, on peut voir combien reste précaire la fidélité des méthodes analytiques par diffusimétrie, puisque la présence ou l'absence d'un sel étranger, mais banal, suffit à provoquer une variation de l'intensité diffusée.

D'ailleurs, P. Peyrot avait remarqué (4) dans le même laboratoire et en utilisant le même appareillage, l'influence de l'excès de l'un ou l'autre des réactifs précipi-

tants. Avec un excès de sulfate de potassium, les intensités diffusées passent, pour certaines masses de sulfate de baryum, de 3,5 à 11; avec un excès de chlorure de baryum, pour les mêmes masses de 3,7 à 6,3 seulement.

L'incertitude va plus loin encore. Selon la qualité de la gélatine utilisée, selon même que la solution gélatinée est récente ou ancienne les résultats changent.

Nous avons utilisé le mode ci-dessus de préparation du sulfate de baryum en milieu gélatiné, aux mêmes doses, mais en utilisant des gélatines pharmaceutiques d'origines différentes.

Les mesures ont été faites 1 h. 30 après la formation du précipité et à la température de 15 degrés en présence d'un élément perturbateur: ClLi , les solutions de gélatine étant fraîchement préparées.

Gélatine	SO_4Ba	ClLi	$(1 + i) \cdot 10^3$	$\frac{i}{I} \cdot 10^3$
A	0,035 mg/cm ²	0,6 M/litre	43	22
B	0,035 mg/cm ²	0,6 M/litre	38	25
C	0,035 mg/cm ²	0,6 M/litre	47	80

Ces résultats changent légèrement si la masse diffusante est maintenue à une température différente pendant sa formation et pendant la mesure.

Des variations d'intensité lumineuse diffusée, s'observent encore d'une façon beaucoup plus nette lorsqu'on utilise la même solution de gélatine, mais conservée pendant un temps plus ou moins long: avec une même gélatine, la dose de sulfate de baryum étant de 0,035 mg/cm², en présence de ClLi et en opérant à la température de 15°, l'intensité de la lumière diffusée passe du simple au double avec une solution ancienne de gélatine conservée pendant deux mois, par rapport à la solution fraîchement préparée.

Gélatine D	Sol. fraîche	$(1 + i) \cdot 10^3$	Sol. ancienne
1	43		21
11	41		20

Nous avons déjà indiqué qu'une suspension de sulfate de baryum diffusant la lumière n'était stable à ce point de vue, qu'au bout d'un certain temps, surtout lorsqu'on opérait à froid. Nous avons essayé de nous rendre compte de l'influence de l'élément perturbateur en fonction du temps. Les solutions ont été préparées comme précédemment (voir tableau III).

On retrouve tout d'abord la variation importante apportée par ClLi et ClNa sur l'intensité diffusée, mais l'écart entre le taux de lumière diffusée par le témoin et celle diffusée par les milieux contenant un élément perturbateur, diminue en fonction du temps.

Le tableau nous montre surtout qu'une masse de sulfate de baryum diffuse de moins en moins de lumière avec le temps. Alors que pendant les deux premières heures pour un milieu donné, il ne semble pas y avoir de variation importante, au bout de 6 heures environ, le taux de lumière diffusée est plus faible que celui du témoin, lequel est, remarquons-le en passant, à peu près constant.

TABLEAU III.

Heures	$(1 + i) \cdot 10^3$				$\frac{i}{I} \cdot 10^3$			
	Témoins	ClK	ClNa	ClLi	Témoins	ClK	ClNa	ClLi
0	18	17	27	83	17	22	82	85
1	17	16	26	28	16	24	82	84
2				25				32
8			15				82	
4	17	10			17	22		
6	16	10		14	18	21		88
8			14				87	
9			14					36
24	15	10	15	14	17	21	84	38
30				13				86
44			11				39	
43	15	9			18	21	87	
54	16	10				18		

Pourcentage de lumière polarisée.

$$P \frac{1 - \rho}{1 + \rho} \cdot 10^2$$

Milieu	Moyen	P
Témoin	0,17	71 0/0
ClK	0,22	63 0/0
ClNa	0,34	49,2 0/0
ClLi	0,36	47 0/0

Notons enfin que le facteur de dépolarisation reste à peu près invariable pour un même milieu en cours d'essai; il est donc probable que la particule ne varie pas de forme au cours du temps. Mais l'augmentation très nette de ce facteur par rapport au témoin en présence de ClNa et ClLi, indique qu'il y a changement au moins de la grosseur du grain diffusant (par fixation d'ions?) dans ces milieux. Il est également probable que pour un milieu donné, le pourcentage de particules colloïdales reste sensiblement le même au cours du temps puisque $\frac{1 - \rho}{1 + \rho}$ varie très peu.

Par contre, les milieux avec ions perturbateurs paraissent moins riches en particules colloïdales que le témoin.

En définitive, même avec une solution nettement déterminée, la proportion de lumière diffusée peut varier en fonction du temps et donner parfois (présence d'ions Li⁺) des résultats allant du simple au double.

Conclusions. — De cette étude il ressort très nettement combien les méthodes néphélométriques par diffusimétrie sont incertaines; l'analyste fera bien de ne leur garder qu'une confiance très limitée. Ce n'est qu'en opérant entre certaines limites de concentration et en cherchant à obtenir des particules diffusantes aussi homogènes et sphériques que possible, de dimensions déterminées (voisines de 1 micron) que l'on pourra essayer d'effectuer des dosages pondéraux.

Les méthodes diffusimétriques en analyse quantitative ne sont à l'heure actuelle que des méthodes de pis aller.

- (1) E. CANALS et A. CHARRA, *Bull. Soc. Chim.*, 1945, 5, 39. — (2) Ch. GUILLAUMIN, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1940, 22, 564-571-574. — (3) CHATRON, *Journ. Pharm. Chim.*, 1931, 23, 321. — (4) P. PEYROT, *Bull. Soc. Chim.*, 1943, 19, 40.

**N° 158. — Solubilité de l'acétylène dans l'iodure et la bromure d'éthyle;
par E. GAND (10.4.45).**

Au cours de recherches sur l'iodure et le bromure d'éthyle j'ai constaté que l'acétylène est assez soluble dans ces esters. J'ai effectué quelques mesures à la température ordinaire avec de l'acétylène obtenu par action du C_2Ca sur l'eau, purifié et séché et des esters purifiés par le procédé que j'ai précédemment proposé.

Voici quelques résultats :

Coefficient de solubilité de C_2H_2 (c'est-à-dire rapport entre le volume d'acétylène dissous et le volume d'ester liquide).

1° Dans C_2H_5I :

sous 648 mm à 10°,2	3,52
646 mm à 19°,0	3,42
460 mm à 20°,0	3,13

2° Dans C_2H_5Br :

sous 256 mm à 25°,8	5,46
---------------------	------

(Laboratoire de Chimie générale
de la Faculté des Sciences de Marseille.)

150. — Mode d'obtention du sulfate double de cyclohexyl-cyclohexanol et de sodium cristallisé; par H. GAULT et H. BONNEL (2.12.1945).

Le sulfate double de cyclohexyl-cyclohexanol et de sodium n'a pas, à notre connaissance, été décrit jusqu'à présent sous sa forme cristallisée. Les seules indications que l'on trouve dans la littérature portent sur l'obtention, par estérification du cyclohexyl-cyclohexanol à l'aide d'acide sulfurique, d'une « masse teuse », dont la composition n'est pas définie, sans qu'il soit fait mention de formation directe ou de la séparation consécutive d'un produit défini (1).

Pour obtenir le sulfate double de cyclohexyl-cyclohexanol et de sodium cristallisé, il suffit d'estérifier directement le cyclohexyl-cyclohexanol par la méthode classique d'estérification sulfurique qui consiste à employer la chlorhydrique sulfurique (2), puis de neutraliser le produit brut d'estérification par une lessive de soude diluée.

On peut, par exemple, opérer dans les conditions suivantes :

1° On mélange 70 g de chlorhydrique sulfurique avec 70 g d'un solvant anhydre, par exemple d'éther ordinaire. On verse la solution obtenue, refroidie à 0°, dans une solution de 120 g de cyclohexyl-cyclohexanol solide dans 250 g de solvant, en agitant continuellement. On continue l'agitation pendant une demi-heure, puis on verse sur de la glace et neutralise à la soude 10 % en présence de phénolphtaléine. On décante la couche aqueuse et on la concentre directement au bain-marie. Le sulfate double de cyclohexyl-cyclohexanol et de sodium se sépare progressivement à l'état solide. On triture le produit brut, après filtration dans le vide, avec une petite quantité d'eau froide pour éliminer les sels minéraux et recueille ainsi 120 g de cristaux incolores et inodores. La solution étherée abandonne, après lavages à l'eau et évaporation, 30 g de cyclohexyl-cyclohexanol, non entré en réaction. Le rendement en sulfate double de cyclohexyl-cyclohexanol et de sodium s'établit ainsi à 80 %.

2° On traite exactement comme dans l'opération précédente, 120 g du mélange liquide des cyclohexyl-cyclohexanols par 70 g de chlorhydrique sulfurique et on recueille finalement 80 g de sulfate double de cyclohexyl-cyclohexanol et de sodium cristallisé. Le rendement s'établit ainsi, compte tenu du cyclohexyl-cyclohexanol non entré en réaction (70 g), à environ 78 %.

Le sulfate double de cyclohexyl-cyclohexanol et de sodium ainsi obtenu est un produit cristallisé incolore, inodore, peu soluble dans l'eau froide et plus soluble dans l'eau chaude. Sous l'action de la chaleur, il brunit au dessus de 100° et se décompose vers 180°.

Il donne avec l'eau, aux concentrations qui correspondent à sa solubilité à la température ordinaire, une crème onctueuse. Il se comporte comme un modificateur actif de la tension superficielle et jouit de propriétés émulsionnantes et mouillantes. Il donne un résultat positif à l'essai à la fleur de soufre et fournit facilement des émulsions d'eau et d'huiles..

(1) Brev. angl. HOWARD, 425.289 du 11.3.1935.

(2) ULLMANN L., *Ann.*, 1903, 327, 105.

N° 160. — Répartition des points de fusion dans le tableau de Mendeleeff.
Note de Paul RENAUD (15.2.45).

Si l'on construit une classification des éléments en s'efforçant de mettre en évidence leur distance au gaz rare le plus voisin, on a des chances d'obtenir une disposition qui présente un intérêt particulier. Les gaz rares forment en effet une classe d'éléments possédant des analogies extrêmement marquées et surtout très différents de tous les autres éléments. On peut considérer qu'ils forment la série d'éléments la plus homogène qui soit et la plus caractérisée. C'est pourquoi il est normal de l'utiliser comme repère. C'est d'ailleurs ce que fait implicitement la théorie des octets. On obtiendra ainsi un dessin qui sera particulièrement lié à cette théorie. Pour le construire commodément il est particulièrement commode de disposer la colonne des gaz rares en deux exemplaires aux extrémités du tableau, ce qui fournit le tableau suivant :

[illegible]

Au cours de cette construction, on est gêné pour placer le carbone et le silicium. Mais si l'on observe combien ces éléments ont des caractères exceptionnels, cette difficulté se résout, en leur attribuant à chacun une place privilégiée, que toutes leurs propriétés justifient. En particulier, parmi tous les éléments ils sont les seuls à exiger une science particulière pour l'étude de leurs composés. On sait en effet que la chimie organique qui était primitivement l'étude de la matière vivante a peu à peu abandonné cette fonction, où la chimie biologique la remplace, pour d'adonner à la seule étude des composés du carbone. De la même façon la minéralogie consacre plus des 9/10 de son travail à l'étude des composés du silicium. Dans ce tableau, dont l'aspect est relativement très symétrique, les triades équidistantes des extrêmes (FeCoNi) (RuRhPd) (OsIrPt) viennent se placer sous le carbone et le silicium à la condition de n'affecter qu'une seule case aux terres rares — comme on le fait le plus souvent.

La figure très symétrique ainsi obtenue est en somme le tableau de Mendeleeff déployé. Elle a pour base théorique la stabilité des gaz rares. Cependant ce n'est qu'une représentation imparfaite, une sorte de projection sur un plan de la véritable classification des éléments. Celle-ci, en effet, serait constituée, pour le mieux, par un schéma parfait, à supposer qu'il en existe un, de l'atome d'uranium dont on aurait numéroté — en admettant que ce soit possible — les divers électrons. La place de chaque électron serait celle de l'atome de numéro atomique correspondant. Encore les remaniements des couches profondes d'électrons risquent-ils de troubler la perfection de cette représentation. Ainsi non seulement un schéma de deux dimensions ne peut pas représenter la succession des éléments d'une manière tout à fait satisfaisante, mais il n'est même pas certain qu'on y parvienne avec un dessin à trois dimensions. Peut-être obtiendrait-on une meilleure solution dans un espace à quatre dimensions où l'on pourrait peut-être interpréter les remaniements des couches et où les voisinages sont extrêmement nombreux. Ceci dit pour souligner l'imperfection de la représentation plane dont nous allons signaler quelques propriétés.

En examinant ce tableau déployé de Mendeleeff on s'aperçoit immédiatement que les gaz sont rejetés vers les bords tandis que vers le centre se groupent les éléments à point de fusion élevé. On construit alors le même tableau en adjoignant aux symboles les points de fusion des éléments, ce qui donne la disposition suivante.

Ce tableau se décompose en deux groupes : le groupe central dont tous les éléments fondent au-dessus de 960° et le groupe connexe des gaz rares (de part et d'autre de cet axe) dont tous les éléments fondent au-dessous de 960° . Si on examine le détail on remarque que tous les gaz forment un paquet contigu aux gaz rares. Leur paquet est relié à celui des éléments à hauts points de fusion par les corps dont les points de fusion sont situés entre -40° et 960° . Ceux-ci forment la liaison naturelle entre le paquet central à haute température et le paquet des gaz groupés autour des gaz rares.

Si on examine dans le détail la répartition des points de fusion on observe seulement deux paquets compacts de corps fondant au-dessus de 1900°. De plus, un prolongement simple fournit les corps fondant au-dessus de 1700°, même remarque pour ceux fondant au-dessus de 1500° puis 1400° puis 1200° puis 1000° et 960°. Le paquet central compact s'étend continûment et régulièrement. Un groupe particulièrement compact est formé par les 4 éléments Si, Fe, Co, Ni qui fondent dans un intervalle de 75°.

H — 239	He — 272	Li 180	Na 97,5	K 62,5	Rb 38,5	Cs 26	?	N — 210	O — 218	F — 223	Ne — 253
								P 441	S 112	Cl — 102	A — 189
								Ga 29	Ge 938	As 817	Kr — 169
								Zn 419	Cd 321	In 155	Xe — 14
								Hg — 39	Tl 303	Pb 327	Rn <— 40°

Pour les éléments intermédiaires, on peut faire une coupure arbitraire à 500°. On divise alors leur domaine en deux parties formées de groupes connexes et très simples. D'un côté les alcalins se séparent des alcalino-terreux et connexes. De l'autre se détache le groupe compact Ge, As, Sb.

Les terres rares se situent dans cette classification entre le baryum qui fond à 800° et le celtium à 2200°. Leur point de fusion varie, semble-t-il, assez continûment de 810 à 1800, dans le bon sens.

Le hasard a fait que j'ai eu quelque peine à trouver les points de fusion des terres rares, du celtium, de l'yttrium, du niobium, du radium, qui me furent fournis seulement par les tables de constantes de Marie. La répartition étant déjà établie sans eux ces nombres sont venus confirmer la simplicité de cette répartition dans laquelle ils s'encadrent d'une manière tout à fait satisfaisante.

Cette recherche m'a fait rencontrer pour quelques éléments des nombres plus récents : Zn (1850), Th (1842), U (1850), Cr (1805) qui semblent accroître encore la régularité de la répartition des points de fusion à travers le tableau de Mendeleeff déployé.

Le principal intérêt de ces remarques était primitivement de fournir une base expérimentale à une forme très symétrique du tableau de Mendeleeff, destinée à plaire aux organiciens et aux minéralogistes car elle fait de leurs sciences le centre de la chimie. Plus exactement, son rôle est plus modeste, elle met seulement en évidence le rôle tout à fait exceptionnel du carbone et du silicium dans la suite des éléments, on connaissait déjà l'importance de ces deux éléments avant que ce tableau ne soit utilisé, c'est ce qui lui donne le plus de valeur.

Ce dernier, à son tour, met en évidence que les points de fusion sont des fonctions relativement simples de la constitution des diverses couches électroniques. Évidemment ces fonctions ne peuvent pas être considérées comme très simples et il serait intéressant de les déterminer complètement. Ces considérations fournissent une première approximation dans ce travail qui présente d'autant plus d'intérêt que le point de fusion est un caractère plus courant.

On peut construire une surface en portant, perpendiculairement au plan de la classification, des droites passant par le centre des cases et sur lesquelles on porte des longueurs proportionnelles à la température de fusion. Pour apprécier la simplicité relative de cette surface il suffit de la comparer à celle que l'on obtiendrait en opérant de la même façon en partant du tableau classique de Mendeleeff, où l'on trouve de nombreux voisinages tels que V (1490), In (155); Ti (1800), Ge (950); V (1700), As (800); Zr (1530), Sn (230); Nb (1900), Sb (600); Bi (271), Ta (2800); Ct (2200), Pb (327), etc..., dont l'ensemble fournit une surface beaucoup plus mouvementée.

Si on coupe la surface par les plans projetant les lignes, on obtient des courbes presque régulières, d'allures voisines, présentant un ou deux maxima dont l'un est élevé vers le centre, tandis que l'autre correspond à la colonne des métalloïdes trivalents.

On peut conclure de ces remarques que les points de fusion des éléments sont des fonctions relativement simples de la constitution des diverses couches électroniques et, de plus, qu'il entre dans leur calcul un terme important correspondant à la distance de l'élément à la colonne des gaz rares.

Laboratoire de Chimie Physique
de la Faculté des Sciences de Toulouse.)

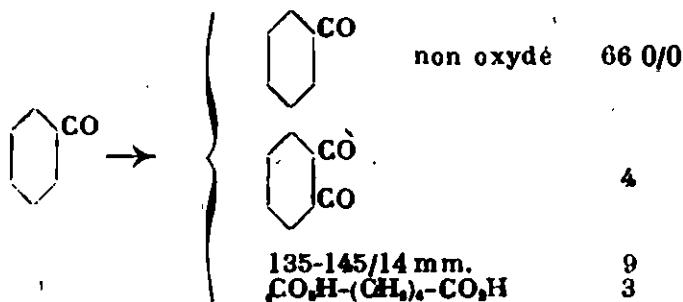
ERRATA

T. 10; n° 9-10; page 454.

Les auteurs du mémoire sont : A. CHIRIB et L. BENEZET.

T 12: Page 451, tableau du bas de la page :

lire :



T 12: (Mémoire R. Lantz, n° Avril, Mai, Juin).

- pages 247, 6^e ligne, au lieu de 0,012 x v, lire 0,012 v.
- 250, 4^e ligne de la recette, — 1 0/0 — s 0/0.
- 256. tableau I — 24_u, 34_u, 38,9_u lire respectivement :
24_u, 34_u, 38,9_u.
- 259, tableau VI — 12_u lire 12_u.
retourner l'indice g à la 10^e ligne.
- 261, tableau IX retourner l'indice a là où il est à l'envers.
fig. 2 supprimer entre les ordonnées 30 et 40 les deux
points les plus hauts.
- 263, 3^e ligne avant la fin du résumé, au lieu de « prochainement » lire
« probablement ».
- 272, dans la note au lieu de page 000, lire page 269.
- 272, 8^e ligne des conclusions, supprimer mono.

T 12: (n° Juillet, Août, Septembre 1945, Exposé J. Vène).

Page 515^r, ligne II, lire — N = C = au lieu de — W = C =

TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS

A

- Abadie (P.).** *Voy. Girard (P.).*
Albanèse (C.) et Baymond (E.).
 Prép. bromures d'alcoyles, 243.
Amiel (J.), Goordonnean (M^{lle}) et Vauthier (B.). Et. sulfates ferriques, 225.
Anglade (M.). *Voy. Quelet (R.).*
Ansart (M.). *Voy. Perrot (R.).*
Ansiani (P.) et Cornubert (B.). Et. stéréochimie cyclanique. Phénomènes d'orientat. spatiale lors réduct. de l' α -méthyl-cyclohexanone, 359.
Ansiani (P.). *Voy. Cornubert (R.).*
Audubert (B.) et Bacs (Ch.) (†). Emission. rayonnement U.V. par combust. C et mécanisme d'oxydat. de C., 318.
Anméras (M.) et Berlionx (B.). Etat d'hydratat. d'alumine activée, 19.

B

- Badré.** *Voy. Vièles.*
Bailly (O.). Rapport sur comptes exercice 1944 présenté par la Commission des Finances, 218.
Baltazar (H.). *Voy. Paget (M.).*
Barbière (J.). Estérificat. nitrique et nitrat. d'aminoalc.
Barrera (M.). *Voy. Cauquill (G.).*
Baudart (P.). Bromurat. de l'arachidonate d'éthyle, 36. — Nouvelle synth. aldéhyde-esters à chaîne normale, 547.
Bénard (J.). *Voy. Michel (A.).*
Beneet (L.) et Igolen (G.). Le n-octanal, principal ald. essence d'orange douce de Guinée française, 35.
Benoit (G.). *Voy. Fourneau (E.).*
Berlionx (R.). *Voy. Auméras (M.).*
Bernard (G.) (†) et Colonge (J.).

- Prép. et. prop. des glycols α -bittertiaires acétyléniques vrais, 347.
 — Essai prép. d' α -glycols-cétoniques, 356.
Bernard (G.). *Voy. Colonge (J.).*
Berthier (M^{lle} P.). *Voy. Boutaric (A.).*
Bertianx. Dos. néphélométriques de très petites quantités de Cu, 112.
Berton (A.). Perfectionnement, au point de vue sensibilité et précision, de méth. dos. petites quantités d'As par papiers réactifs, 296.
Bertrand (D.). Configurat. spatiale de benzidine, 533. — Fluorescence visible et struct. chimique, 533. — Fluorescence visible et struct. chimique. Anilines non substituées, 1010. — Fluorescence visible et struct. chimique. Amines aliphatiques et aromatiques extranucléaires, 1016. — Fluorescence visible et struct. chimique. Double liaison à l'azote et chlorhydrates d'amines, 1019. — Fluorescence visible et constitut. chimique. Infl. groupement carboxyle sur sp. de fluorescence visible des amines, 1023. — Fluorescence visible et constitut. chimique. Infl. du groupement hydroxyle sur la fluorescence des amines et amino-acides, 1026. — Fluorescence et constitut. chimique. Sp. en sol., 1033. — Fluorescence visible et constitut. chimique. Premières conclusions, 1037. — Configurat. spatiale de benzidine, 1041.
Bichon (G.) et Cner (P.). Rech. sur certains gîtes d'U au nord des monts du Forez, 764.
Billet (M^{lle} D.). *Voy. Mertz (C.).*
Blanc (P.). Prép. constantes physiques hyposulfite Ba, 38.
Bonhomme (F.). *Voy. Delaby (R.).*
Bonnel (H.). *Voy. Gault (H.).*
Bonnemaison (J. M.). *Voy. Carrière (E.).*

- Bouilloux (G.)**. Rech. sur décomposit. pyrogénée des humates alcalins et alcalino-terreux jusqu'à 600°, 889.
- Boullé (A.)**. Sur structures et transform. ordre-désordre ds all. métalliques, 169.
- Boureau (L.)**. *Voy.* Taboury (F. J.).
- Bouland (E.) et Vavon (G.)**. Coupure des éthers-sels par les magnésiens, 533.
- Bourlant (E.)**. *Voy.* Vavon.
- Boutaric (A.) et Berthier (M^{me} P.)**. Act. électrolytes sr tens. superficielle des sol. de lécithine, 663.
- Boutsierin-Galland (H^{me} A.)**. Phénomène de permutat. et d'adsorpt. simultanées présentés par l'ac. humique libre ou associé à un support minéral, 116.
- Brasseur (P.)**. Phosphates obtenus par combinaison directe de P_2O_5 - Fe_2O_3 , 412. — Prép. de sous-sels par réact. en phase solide, 763.
- Bran.** Au sujet d'un mode de prép. des cymènes, 452.
- Brus (G.) et Lavan Thoi.** Et. éno-lisat. pinonate de méthyle par les organomagnésiens, 770.
- Brus (G.)**. *Voy.* Clément.
- Brustier (V.) et Subra (G.)**. Sr 1. dér. 4.4'-sulfamidé de l'oxyde de phényle, 38. — Dér. dinitré 4.4' de l'oxyde de phényle, 38.
- Brustier (V.) et Vignes (B.)**. Sr sp. d'absorpt. U. V. de Delphinine, 37.
- Buu-Hoi.** Constitut. homophthalimide et dér., 313. — Dér. N.N'-diacylés de diamines aromat. une contribut. au problème de la caractérisat. des ac. gras, 567.
- Buu-Hoi et Cagniant (P.)**. Problème synth. homologues intérieurs ac. chaulmoogrique à partir du cyclopentadiène, 230. — Alcoyl- β -naphthyl-cétones, 307. — Empêchement stérique ds réact. de Pfizinger, 534. — Sr l'arylat. dér. Δ_2 -cyclopenténiques, son applicat. à synth. dér. cyclopenténo-1.2-phénanthrène et cyclopenténo-1.2 naphthalène, 534. — Emploi de l'empêchement stérique ds déterminat. certaines cétones de la série des stérols, 229. — Synth. ac. (*d* + *l*)-aléprolique et iso-aléprolique à partir du cyclopentadiène, 978. — Contribut. ét. relat. entre la couleur et constitut. ds série triphénylméthane, 230.
- Buu-Hoi et Janicand (J.)**. Réact. Friedel-Crafts avec chloroformiate d'éthyle, 640.
- Buu-Hoi, Cagniant (P.) et Palfray (L.)**. Nouveaux exemples d'agrandissement de cycles ss l'act. Cl, Al, 975.
- Buu-Hoi, Hiong-Ki-Wei et Hoyer (B.)**. Et. migrat. allylique chez les phénols, 866. — Contribut. à chimie du méthyl-6-naphtol-2, 904.
- Buu-Hoi.** *Voy.* Cagniant (P.).

C

- Cagniant (P.), Buu-Hoi et Palfray (L.)**. Constitut. des prétendus cyclopentyl-méthylbenzène et 1.4-di-(cyclopentylméthyl)-benzène, 230.
- Cagniant (P.)**. *Voy.* Buu-Hoi.
- Caillat (R.)**. Dissociat. fluosilicates alcalins, 2.
- Caillat (R.)**. *Voy.* Hackspill (L.).
- Calas (R.)**. Sr 3 nouveaux aminocools à noyau naphthalénique, 34.
- Calvet (E.)**. Et. calorimétrique gélatinisat. des bakélites et chlorures de polyvinyles, 242. — Volumes spécifiques syst. nitrocellulose-acétone, chaleurs de dilut. et l'état semi-idéal des sol. acétonique de nitrocelluloses, 553.
- Canals (E.) et Charra (A.)**. A propos dos. néphélométriques, 29. — Sr dos. néphélométriques, 89.
- Canals (E.), Charra (A.) et Riety (G.)**. Dos. néphélométriques, 1055.
- Canals (E.), Mousseron (M.) et Winternitz (F.)**. Sp. Raman de qq. cyclohexadiènes, 72. — Sr sp. Raman de qq. cyclohexadiènes, 232.
- Carrière (E.)**. Critique méth. réglementaire d'anal. mélanges sulfonitriques riches en A_2O_3 , 236. — Caractères graines et huiles de cameline de Provence, 546.
- Carrière (E.) et Dautherville (A.)**. Dos. par réduct. mélanges molybdates et vanadates alcalins, 765. — Dos. réduct. des mélanges de molybdates et vanadates alcalins, 923.
- Carrière (E.) et Guiter (H.)**. Méth. anal. volumétrique sels complexes, 23. — Remarques sr qq. courbes de neutralisat. d'ac. complexes, 30. — Méth. d'anal. volumétrique de sels complexes, 75. — Remarques sr qq. courbes de neutralisat. d'ac. complexes, 231, 329.
- Carrière (E.) et Lafitte (M.)**. Obtent. oxychlorures Hg en fonct. du pH, 31. — Obtent. oxychlorures Hg en fonct. pH, 231. — Hydro-

- lyse chlorure ferrique, 235. — Hydrolyse chlorure mercurique, 833.
- Carrière (E.) et Raynald (A.).** Transform. aluminate Na à l'air, 24. — Obtent. hydroxyde cuivreux solide émulsionnable, 25. — Act. bouillies anticryptogamiques, 25. — Transform. SO_3Ca en sulfures Ca et Na, 231. — Obtent. hydroxyde cuivreux par électrolyse KBr, 765. — Constitut. et stabilité et hydroxyde cuivreux et des sels cuivreux, 920.
- Carrière, Guiter et Rajant.** Prép. vanadates cuivreux par voie humide en milieu de pH variable, 231.
- Carrière (E.), Pitot (A.) et Raynaud (A.).** Bouillies complètes au gel d'alumine contre le mildiou et l'oïdium, 30, 231.
- Carrière (M.).** Indices d'iode et de sulfocyanogène ds ét. des huiles oxydées, 33.
- Carrière (M.) et Bonnemaison (J. M.).** L'insaponifiable de l'huile de *Centrina centrina*, 936.
- Casai (A.).** Voy. Tian (A.).
- Cattelain (E.).** Et. as. triazines : sr dér. dialcoylés isomères de posit. de thiocéto-3, céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4, 39. — Et. as. triazines : sr qq. prop. nouvelles de thiocéto-3-céto-5 benzyl-6-triazine-1.2.4, 47. — Et. as-triazines : qq. prop. nouvelles de dioxo-3.5-benzyl-6-triazine-1.2.4, 53. — Et. as-triazines : dioxo-3.5 alcool (ou aryl)-6-triazine-1.2.4 et thiocéto-3-céto-5 alcoyl (ou aryl)-6 triazines-1.2.4. Comparaison des deux hétérocycles, 59.
- Canquil (G.).** Et. halohydrines dér. du paraméthoxy-stilbène, 767.
- Canquil (G.) et Barrera (M.).** Obtent. β -(3-phénanthryl)-butyrate d'éthyle, 24.
- Champetier (G.).** Rapport sr l'activité du *Bulletin de la Société chimique de France* durant l'année 1944, 221.
- Champetier (G.) et Petit (J.).** Polymérisat. thermique des huiles siccatives. Et. produits de saponificat. et d'éthanolysé des standolies d'huile de lin, 680. — Polymérisat. thermique des esters éthyliques des ac. de l'huile de lin, 689.
- Chang Chi tan (M¹¹⁸). Voy. Fromageot (C.).**
- Chantalou (S.).** Voy. Fourneau (J. P.).
- Chapas (G.).** Solubilité sels métalliques, essai de systématique, 16. — Conductance atomique des éléments chimiques, 20.
- Charra (A.).** Voy. Canals (E.).
- Chatelet (M^{me}) et Chatelet (M.).** Sp. d'absorpt. qq. sels complexes du Co et Cr trivalents, 31.
- Chatelet (M.).** Voy. Chatelet (M^{me}).
- Chaudron (G.).** Voy. Michel (A.).
- Chauvin (E.).** Voy. Clément.
- Chêne (M.) et Deissenberg (C.).** Sr dos. Cl, actif ds sol. chlorite de Na, eau de Javel et mélanges de ces deux agents de blanchiment, 900.
- Cheutin (A.).** Voy. Hackspill (L.).
- Chopin (L.).** Caractéristiques de l'huile de marron d'Inde, 244.
- Chovin (P.) et Gunthart (J.).** Rech. sr les lactames colorées. Sr deux isomères du diphenylisoindigo. Bétaine N.N'-diphényl-quinoléiniumcarboxylique et N.N'-diphényldibenzotétrahydronaphtylridine-dione, 100. — Rect. sr lactones colorées. Constitut. colorants de Pechman, isooxiindigo et naphtyrone, 105.
- Chrétien (A.) et Longi (Y.).** Sr la récupérat. Ag à partir de divers précipités, 989.
- Claret (J.).** Voy. Mousseron (M.).
- Clément, Brus (G.) et Chauvin (E.).** Dos. insaturat. ac. résiniques par oxydat. perbenzoïque, 770.
- Colonge (J.) et Bernard (G.).** Prop. glycols α -bitertiaires acétyléniques vrais, 20. — Monoéthers-oxydes des glycols α -primaires tertiaires acétyléniques, 21.
- Colonge (J.).** Voy. Bernard (G.) (†).
- Cornubert (R.), Anziani (P.), André (R.) de Demo (M.), Joly (R.) et Robinet (P.).** Et. stéréochimie cyclanique. Et. stéréochimie α, α' -diméthylcyclohexanones et dér., 367.
- Cornubert (R.).** Voy. Anziani (P.).
- Courtois (J.).** Voy. Fleury (P.).
- Cueilleron (J.).** Réduct. explosive au choc des halogénures par métaux alcalins, 88.
- Cuer (P.).** Voy. Bichon (G.).

D

- Daltroff (L.).** Voy. Gault (H.).
- Danzas (E.).** Voy. Roche (J.).
- Dat Xuong.** Voy. Mentzer (C.).
- Daudel (R.) et Chaisinsky (M.).** Oxydo-réduct. transfert d'électrons et valence, 970.
- Daudel (R.).** Voy. Haissinsky (M.).
- Dautheville (A.).** Voy. Carrière (E.).

- de Reco (P.).** L'électrolyse par étincelle, 779. — L'électrolyse par étincelle. Réact. au pôle positif, 789. — L'électrolyse par étincelle. Réact. au pôle négatif, conclusions générales, 795.
- Décombe (J.).** Act. BrH, Br et H, sr qq. cyclohexène-1-one-6, 651.
- De Demo (M.).** Voy. Cornubert (R.).
- Deissenberg (C.).** Voy. Chêne (M.).
- Delaby (R.).** Rapport sr comptes de l'exercice 1944 présenté par la Commission des Finances, 218. — Notice nécrologique R. Berr, 227.
- Delaby (R.) et Ferrand (P.).** Sur les stilliréactions d'As, 140.
- Delaby (R.) et Liévin (M.).** Sur les stilliréactions de Sb, 135.
- Delaby (R.) et Loxé (J.).** Sr les stilliréactions de Sn, 146.
- Delaby (R.), Harispe (J. V.) et Ronhomme (F.).** Sur les sulfamides-amidines. IV. Parasulfamido-benzamidines substituées à la fois ds groupements amidine et sulfonamide, 152.
- Delaby (R.), Harispe (J. V.) et Paris J.).** Sur sulfamides-amidines. Métasulfamido-benzamidine et ses dér. de substitut, 954.
- Delannoy (M.).** Voy. Leman (A.).
- Delay (M^{lle} A.), Duval (C. L.) et Lecomte (J.).** Struct. et modes de vibrat. de l'ion N₃⁻ ds azotures métalliques, 581.
- Délépine (M.).** Notice nécrologique de A. Tchitchibabine, 758.
- De Lescure.** Voy. Mignonac (G.).
- Deloffre (G.).** Utilisat. Cl, Ca pr remise en état terres inondées à l'eau de mer, 541.
- Delwanlle (M^{lle}) et François (M. F.).** Et. chlorobromures stanniques SnCl₂Br et SnClBr₂, 539. — Vue d'ensemble sr dér. tétrahalogénés purs et mixtes des éléments de la famille du C, 541.
- Demarcq et Dervichian.** Déterminat. tempér. de clarificat. des sol. de savons de Li, Na, K, Rb, Cs, 226, 939.
- Dervichian (D.) et Lachampt (F.).** Struct. sol. de savon, 189. — Rôle des couches superficielles des phénomènes d'émuls. de moussage et mouillabilité, 534. — Struct. et rôle des mouillants, 753.
- Dervichian.** Voy. Demarcq.
- Dervichian (D.).** Voy. Lachampt (F.).
- Desnuelle (P.) et Naudet (M.).** Comportement triméthylène-glycol et polyglycérines vis-à-vis de periodate de Na, 34. — Sr répar-
- tit. ac. oléique et stéarique ds un mélange de leurs glycérides, 240. — Microdos. colorimétrique spécifique du formol, son applicat. au dos. du glycérol de l'éthylène- et du propylène-glycol, 871. — Isomérisat. ac. oléique au cours de synth. de trioléine, 998.
- Desnuelle (P.).** Voy. Naudet (M.).
- Desseigne (G.).** Nouvelle méth. dos. volumétrique du camphre, 967.
- Djoonkosky (G. E.) et Kavos (S.).** Nouvelle méth. déterminat. diamètres atomiques, 929.
- Dolique et Génois.** Réduct. qq. séléniates (Zn, Cd, Mg) par H₂, 234.
- Domange (L.).** Dispositif pr ét. réact. d'équilibre entre gaz et solides. Essais d'oxydat. de l'oxyde de cuivre 1, OCu, par vapeur d'eau, 111. — Sr qq. particularités relatives à la réduct. des sels stanniques par le sulfate chromeux, 223, 915.
- Dnboolos (P.) et Hedde (M. F.).** Act. antioxygène de qq. subst. sur esters méthyliques d'ac. gras, 542.
- Duboulos (P.), Lagarde (J.) et Lalement (S.).** Rech. antioxygènes naturels de l'huile de palme, 543.
- Dacasse (J.).** Alcoolyse par méth. polarimétrique applicat. à ét. de l'act. de l'anh. acétoformique sur les phénols, 224. — Sur l'alcoolyse par une méth. polarimétrique et son applicat. à l'ét. act. anh. acéto-formique sr les phénols, 918.
- Duchemin.** Rapport sur les comptes de l'exercice 1944 présenté par la Commission des Finances, 218.
- Dncret (L.).** Séparat. dos. Cu et Ni par salicylaldoxime, 880.
- Dnfraise (L.) et Amiard (G.).** Constitut. pseudorubrènes, 1044.
- Dnfraise (Ch.) et Ecary (S.).** Ae. β, β-diphénylpyruvique, phénylindanedlone, diphenylisoindénone, 751.
- Dumasert (C.) et Senequier (R.).** Microdos. S ds qq. subst. organ. par volumétrie, 543.
- Dupont (G.).** Rapport sr comptes de l'exercice 1944 présenté par la Commission des Finances, 218.
- Dupont (G.) et Yvernaut (F.).** Applicat. sp. Raman à ét. mat. grasses. Constitut. qq. ac. gras non saturés, 84.
- Duval (C.).** Voy. Lecomte (J.).
- Duval (C. L.).** Voy. Delay (M^{lle} A.).

E

- Ecary (S.).** *Voy. Dufraisse (Ch.).*
Eck-Tridon (J.). *Voy. Gault (H.).*
Emschwiller (G.). Définit. ac. et bases et théorie de Brønsted, 762.
Emschwiller (G.) et Velan (M.). Act. chaux sur S, 7.

F

- Ferrand (P.).** *Voy. Delaby (R.).*
Fleuret A. M.). Sur une nouvelle méth. très simple, très rapide de rech. et semi-microdos. des halogènes de S et As, 133.
Fleury (P.) et Courtois (J.). Act. ac. périodique sr saccharose. Hydrolyse à 100° ac. obtenu après oxydat. ac. périodique puis par Br, 548.
Foex (M.). *Voy. Trombe (F.).*
Fourneau (E.) et Benoit (G.). Sur l'act. corynanthique, 934. — Ephédrines et isoéphédrines, 985.
Fourneau (J. P.) et Chantalou (S.). Rech. sur aminoacétals, 845.
Fourneau (J. P.) et Maréchal (R.). Hydroxy-5 hydroxyracles substit., 990.
François (M. F.). *Voy. Delwaulle (Mlle).*
Froger (P.). *Voy. Mousseron.*
Fromageot (C.) et Chang Chi Tan (Mlle). Sur nucléoprotéines du pancréas, 17.
Fromageot (C.) et Grand (L.). Infl. O, sur cystéinase du *bacterium coli*, 17.
Fromageot (C. L.) et Royer (A.). Présence thiosulfates ds l'urine sa significat. physiologique, 14.
Fromageot (M.). Remarques sur différentes méth. dos. au soufre total ds mat. organ., 538.
Funke (A.) et Rougeaux (O.). Aminoalc. arylaliphatiques, 1050.

G

- Gallais (F.).** Rech. spectrographiques sr constitut. des cyanures, 657.
Galliot (P.). *Voy. Jacquemain (R.).*
Gand (E.). Rech. sur prop. halogénures d'alcoyle en sol. Réact. avec sels Ag et Hg en sol. aq. et dissociat. ionique, 303. — Méth. dos. de l'humidité contenue ds liquides organiques, 842. — Solubilité acétylène ds iodure et bromure d'éthyle, 1058.

- Gand (M.).** Conductivité sol. d'halogénure d'alcoyle, 34.
Gault (H.). Notice nécrologique de Marc Tiffeneau, 528. — Notice nécrologique H. Wahl, 529. — Allocution de M. le Vice-Président, M. 760.
Gavrilov (A. W.), Kopérina (A. W.) et Kintcharova (M.). Réduct. certaines amides et amides substit. (sr quest. électroréduct. groupement peptides ds composés cycliques et à chaîne ouverte), 773.
Gault (H.) et Bonnel (H.). Mode d'obtent. sulfate double de cyclohexyl. cyclohexanol et Na crist., 1059.
Gault (H.), Dakroff (L.) et Eck-Tridon (J.). Prép. cyclohexylidène-cyclohexénone à partir de cyclohexanone, 952.
Génois. *Voy. Dolique.*
Georgiadis (C.). *Voy. Lefebvre (H.).*
Gillis (J.). Infl. ions étrangers sur sensibilité des réact., 756.
Girard (P.) et Abadie (P.). Spectre hertzien des molécules polaires, 207.
Gley (P.). *Voy. Mentzer (C.).*
Gosselin (A.). L'unité de liaison chimique, 61.
Goordonneau. *Voy. Amiel (J.).*
Grand (L.). *Voy. Fromageot (C.).*
Granger (R.). *Voy. Mousseron (M.).*
Grumes (Mme M.). *Voy. Ramart-Lucas (Mme P.).*
Guilmart (T.). *Voy. Montagne (M.).*
Guinand (S.). *Voy. Polonovski (M.).*
Guiter (H.). Prép. molybdates d'ammonium par voie humide en milieu de pH variable, 23, 74.
Guiter (H.). *Voy. Carrière (E.).*
Gunthart (J.). *Voy. Chovin (P.).*

H

- Hackspill (L.).** Allocution de M. le Président, 761.
Hackspill (L.), Cheutin (A.) et Caillat (R.). Infl. gaz inertes sr phénomènes de dissociat. en milieu hétérogène, 2.
Halssinsky (M.). *Voy. Daudel (R.).*
Halssinsky (M.) et Daudel (R.). Formules de struct. ac. phosphoreux et hypophosphoreux, 973.
Harispe (J. V.). *Voy. Delaby (R.).*
Hedde (M. F.). *Voy. Dubouloz (P.).*
Helme (J. P.). *Voy. Margaillan (L.).*
Hering (H.). Syst. ternaire Cl, Cd-ClNa-H₂O entre 19°3 et 100°, 557.
Hiong-Ki-Wei. *Voy. Bui-Hoi.*
Horeau (A.) et Jacques (J.). Struct.

mol. et activité œstrogène : Para-hydroxybenzyl- α -cyclopentanone, 1.001.
Horvath. *Voy.* Remy-Genneté.

Igolen (G.). *Voy.* Benezet (L.).

Jacquemain (R.) et Galliot (P.). Sur dos. gazométrique de l'hydroxylamine, 996.

Jacques (J.). Vitesse de format. chlorure d'allyle à partir d'alc. allylique et sol. commerciale de ClH en présence ClCu, 843.

Jacques (J.). *Voy.* Horeau (A.).

Jacques (J.) et Mathieu (J. P.). Constante diélectrique et pouvoir éluant en chromatographie, 759.

Janicand (J.). *Voy.* Buu-Hoi.

Jean. Dos. colorimétrique Cu ds aciers, 437.

Jean (M.). Complexe iodomercurate de Cu et d'éthylènediamine, 666.

Jérôme (H.). *Voy.* Polonovski (M.).

Jolibois. Rapport sr les comptes de l'exercice 1944 présenté par la Commission des Finances, 218.

Joly (R.). *Voy.* Cornubert (R.).

K

Kapron (J.) et Wiemann (J.). Réduct. du mélange d'une cétone et d'un ester par Na en présence d'eau, méth. générale de prép. des glycérols pentasubstitués et des cétoles, 945.

Kavos (S.). *Voy.* Djounkovsky (G. E.).

Kircher (R.). *Voy.* Lichtenberger (J.).

Kirrmann (A.) et Saito (E.). Et. sr absorpt. hexènes par SO₃H₂, 809.

Klutcharova (M.). *Voy.* Gavrilov (N.).

Kopérina (A. W.). *Voy.* Gavrilov (N.).

L

Lachampt (F.) et Dervichian (D.). Structure et rôle des moussants, 752.

Lachampt (F.). *Voy.* Dervichian (D.).

Lafitte (M.). *Voy.* Carrière (E.).

Lagarde (J.). *Voy.* Dubouloz (P.).

Lagarde (L.). Existence bicarbonate Li, 239. — Dissociat. bicarbonate Na en présence Na, 405.

Lallement (S.). *Voy.* P. Dubouloz (P.).

Lantz (R.). Et. sulfonat. naphthalène. Dos. ac. sulfoniques du naphthalène par nitrat, 245. — Sulfonat. du naphthalène. Sulfonat. ac. monosulfoniques, désulfonat. ac. disulfoniques, 253. — Et. sulfonat. naphthalène. Format. transform. ac. naphthalènedisulfoniques, 262. — Mécanisme des réact. sulfonat. et désulfonat. subst. organ. non saturées, 532. — Rôle de SO₃H₂ ds réact. effectuées en sa présence. La sulfonat. et désulfonat. des dér. organ. non saturés, 1.004.

Lautié (R.). Obten. qq. sels cuivriques, 408. — Relat. critique et associat. mol, 410. — Viscosité des huiles fluides, 631. — Viscosité mélanges binaires, 893.

Lecomte (J.). Applicat. sp. d'absorpt. I. R. à l'anal. des hydrocarbures et déterminat. de leur struct. mol, 11. — Applicat. sp. d'absorpt. I. R. à l'anal. des hydrocarbures et déterminat. de leur struct. mol., 706.

Lecomte (J.) et Duval (Cl.). Déterminat. struct. tartates métalliques à l'aide sp. absorpt. I. R., 8. — Sr la prétendue isomérisation des sels xantho- et isoxanthocobaltique, 9. — Remarques sr sp. d'absorpt. I. R. de qq. dér. minéraux du type O-R-Cl, 91. — Isomérisation de sels, 678.

Lecomte (J.). *Voy.* Duval (Cl.).

Lecoq (H.). *Voy.* Polonovski (M.).

Lecoq (J.). *Voy.* Mentzer (C.).

Lefebvre (H.) et Georgiadis (C.). Dos. direct. O₂ ds la houille, 542.

Lefebvre (M^{me}). *Voy.* Lespagnol (A.).

Leman (A.). Dos. rapide anh. acétique en présence de pyridine, 540. — Dos. anh. acétique en présence de pyridine, 908.

Leman (A.) et Delannoy (M.). Facteurs influençant l'oxydat. β -naphthol par MnO₂K en milieu acide, 539.

Lesbre (M.). Complexes ammines du Pt bivalent, 17.

Lespagnol (A.) et Lefebvre (M^{me}). Pouvoir hypnotique benzoxazolones substit., 386.

Levan-Thoi. *Voy.* Brus (G.).

- Lichtenberger (J.).** Notice nécrologique M: Barbière, 536.
Lichtenberger (J.) et Kircher (B.). Sulfates de diols, 21.
Lichtenberger (J.) et Martin (L.). Chlorométhylat. des polyols, 22. — Chlorométhylat. diols, 114. — Chlorométhylat. des polyols, 537.
Liévin (M.). Voy. Delaby (R.).
Lombard (L.). Note sur l'obtent. et prop. ac. dextropimarique, 225.
Lombard (R.). Cristallisat. abiétate neutre Na en milieu aq., 8. — Et. résiniques. Et. composit. gemmes de pin et résine d'épicéa. Obtent. d'un nouvel ac. primaire, l'ac. dextrosapinique, 395. — Et. composit. essence de goudron de pin, 754. — Constitut. stéréochimique et formules développées d'ac. abiétique, lévopimarique et dextrosapinique, 759. — Note sur les abiétates métalliques, et en particulier sur cristallisat. de l'abiétate de Na en milieu aq., 840.
Longi (Y.). Voy. Chrétien (A.).
Losé (J.). Voy. Delaby (R.).

M

- Maréchal (B.).** Voy. Fourneau (J.P.).
Margaillan (L.). Héme (J. P.) et Monnot (J.). Graines et huiles de Carthame de Provence, 33.
Martin (L.). Voy. Lichtenberger (J.).
Martynoff (M.). Voy. Ramart-Lucas (M^{me} P.).
Mathieu (J. P.). Voy. Jacques (J.).
Mathieu (M.). Exposé d'actualité sur structure et activité catal., 531.
Mentzer (C.) et Billet (M^{me} D.). Sur une nouvelle classe de coumarines dér. du noyau thiophène, 292.
Mentzer (C.), Billet (M^{me} D.), Molho (D.) et Dat Xuong. Nouvelles rech. sr isostères soufrés des coumarines. Dér. thio-5-coumarines, 161.
Mentzer (C.), Gley (P.), Billet (D.) et Molho (D.). Dér. synth. et act. hormonale. Subst. œstrogènes série des coumarines, 759.
Mentzer (C.), Meunier (P.), Lecoq (J.) et Billet (D.). Rech. chimiques ds série antivitam. K, 430.
Meunier (L.). Notice nécrologique A. Seyewetz, M. 693.
Meunier (P.). Problème des rapports constitut. activité vitaminique et notions d'isomorphisme et

- d'isostérie, 517. — Chromatographie et mésomérie ds groupe des caroténoides. Mécanisme de réact. vitam. A et du β -carotène au trichlorure d'antimoine. Relation entre la couleur d'halochromie et la constitut. ds cette série chimique, 753.
Meunier (P.). Voy. Mentzer (C.).
Michel (A.), Bénard (J.) et Chaudron (G.). Mécanisme diffus. H, ds Pd à tempér. ord., 336.
Michel (B.). Microdos. de diiodotyrosine, 546.
Mignonac (G.). Hydrogénat. catalytique cyanure de benzyle, 38.
Mignonac (G.) et de Lescure. Polymérisat. des phénylacétylène, 38.
Molho (D.). Voy. Mentzer (C.).
Mondain-Monval (P.) et Quiquerez (J.). Syst. binaires et ternaires séparés en deux couches liquides. Accroissement de viscosité et opalescence ds région critique, 380.
Montagne (M.). Condensat. éthers α -bromés avec Mg. Prép. qq. esters β -cétoniques de types divers, 752.
Montagne (M.) et Guilmart (T.). Et. réact. « anormale » de l'iodure de méthylmagnésium et N-diéthylbutyramide 13, 836.
Monot (J.). Voy. Margaillan (L.).
Mourgue (M.). Voy. Roche (J.).
Mousseron (M.). Sur qq. réact. cétones alicycliques 28. — Sr l'aminat. qq. cétones alicycliques, 70. — Act. organo-magnésiens sr chloro-2-cyclohexylamines, 73. — Sr la chloro-2-cyclohexylamine, 73. — Aminat. de qq. cétones alicycliques 232. — Chloro-2-cyclohexylamine 232. — Actions organo-magnésiens sr chloro-2-cyclohexylamine, 232. — Qq. méthyl. 3-alcylaminocyclohexanes actifs, 237.
Mousseron et Froger (P.). Sr qq. réact. de l'hypochlorite d'éthyle, 69. — Réact. hypochlorite d'éthyle 232.
Mousseron (M.) et Winternits (F.). Déshalogénat. maloniques de qq. dibromures alicycliques 26. — Act. malonate d'éthyle sr qq. époxydes alicycliques, 26. — Sr le cyclohexadiène-1,3 et méthyl-1-cyclohexadiènes-2,4 racémique et actif, 29, 67 — Prép. et constantes de qq. carbures de la série du cyclohexadiène, 70. — Act. ClH sr qq. alcyl-1 cyclohexadiènes-2,6, 71. — Prép. constantes qq. carbures de série du cyclohexadiène, 232. — Act. ClH sr qq. alcyl-1-

- cyclohexadiènes-2.6, 232. — Sr le d-méthyl-1-amino-2-cyclohexanol et qq. amines cyclohexéniques, 766. — Comportement halohydrines stéréoisomères et époxydes alicycliques vis-à-vis Na, 765. — Mécanisme d'éliminat. ClH de divers chloro-1-amino-2-cyclohexanes substit, 767. *
Monsseron (M.), Winternitz (F.) et Froxer (P.). Format. cyclohexane nitrile, 237. — Act. Na sr diverses chlorhydrines et époxydes cyclaniques, 238.
Mousseron (M.) et Nguyen Phuoc Du. Act. divers réactifs sr méthylhalogénométhylbenzène - magnésium, 27.
Monsseron (M.), Granger (B.) et Claret (J.). Qq. carbures cyclaniques actifs à double liaison extranucléaire, époxydes correspondants, 236.
Mousseron (M.). Voy. Canals (E.).
- N**
- Naudet (M.) et Desnuelle (P.)**. Dos. colorimétrique certains glycols en présence glycérol, 241.
Naudet (M.). Voy. Desnuelle (P.).
Nguyen Phuoc Du. Voy. Mousseron (M.).
Nguyen Van Thoi. Voy. Roche (J.).
Normant (H.). Rech. sr coumaranes. Prop. dér. α -halogénométhylés, 609.
- P**
- Paget (M.), Valdignié (P.) et Batazar (H.)**. Indices argentico- et cupro-réducteurs de qq. polyphénols, 37.
Pajeau (R.). Effet Raman et infl. de qq. catalyseurs ds prép. du para-tertobutyltoluène et tertio-butylxylène symétrique, 637.
Palfray (L.). L'or inhibiteur d'hydrogénat., 692.
Palfray (L.). Voy. Cagniant (P.). — Voy. Buu-Hol.
Paquot (Ch.). Sr l'autoxydat. carbures éthyléniques, 120. — Autoxydat. de cétones saturées catalysée par phtalocyanine de Ni, 450.
Paquot (C.). Voy. Rollet (M.).
Paris (J.). Voy. Delaby (R.).
Paris (R.) et Tardy (P.). Dos. mélanges d'ac. hypophosphoreux et orthophosphorique et leurs sels, 16. — Dos. ac. du P, 538.
- Pascal (P.)**. Note sur réductibilité oxyde et hydroxyde thromique, 627.
Paty (M.). Activat. du Ni de Raney par NaOH, 771. — Sr l'hydrogénat. catal. du cyanure de benzyle. Note réponse à MM. Fluchaire et Chambret, 865.
Paty (R.). Voy. Quelet (R.).
Paul (R.). Synth. ds série hydroxy-3-pipéridine. Ethyl-1-hydroxy-3-pipéridine et phényl-1-hydroxy-3-pipéridine, 827.
Perrot (R.). Sr qq. sels et dér. de guanidine, 14.
Perrot (R.) et Ansart (M.). Sr qq. hydrocarbures éthyléniques dér. de l'acénaphène, 763.
Pesson (M.). Voy. Guinand (S.).
Pesson (M.). Voy. Polonovski (M.).
Petit (A.). Voy. Velluz (L.).
Petit (G.). Relat. entre oxydabilité et struct. en milieu ac., 568.
Petit (J.). Voy. Champetier (G.).
Pitot (A.). Voy. Carrière (E.).
Polonovski (M.) et Lecoq (H.). A propos struct. de cystine, 83.
Polonovski (M.), Guinand (S.), Pesson (M.) et Vieillefosse (R.). Et. sr ptérines de synth. Et. physico-chimique des thioptérines, 12, 924.
Polonovski (M.), Vieillefosse (R.), Guinand (S.) et Jérôme (H.). Et. sr ptérines de synth. Sr la soildisant fluorescence des 4.5-di-amino-6-hydroxypyrimidines, 752.
Polonovski (M.), Vieillefosse (R.) et Pesson (M.). Et. sr ptérines de H. synth. Thioptérines, 79.
Prévost (Ch.). Notice nécrologique de Cerf de Mauny, 532.
- Q**
- Quelet (R.) et Anglade (M.)**. Prép. prop. dibromo-2.2' tétraméthyl-4.5.4'.5' stilbène, 770. — Prép. tétraméthoxy-3.4.3'.4'-diphénylméthane, 771.
Quelet (R.) et Paty (R.). Sr la transposit. des ac. dér. de l'ac. bromo-5-salicylique ds hydrolyse de leurs sels bromo-magnésiens, 769.
Quesnel (G.). Voy. Vavon (G.).
Quiqueres (J.). Voy. Mondain-Monval (P.).
- R**
- Rajaot**. Voy. Carrière.
Ramart-Lucas (M^{me} P.), Grumes (M^{me} M.) et Martynoff (M.).

- Struct. dér. acylés des colorants oxyazoliques d'après leurs sp. d'absorpt. Série benzénique, 814.
- Ramuz (A.).** *Voy. Bemy-Genneté (P.).*
- Raymond (E.).** *Voy. Albanèse (C.).*
- Raynaud (A.).** *Voy. Carrière (E.).*
- Remy-Genneté.** Dos. titrimétrique Mg métallique, 232.
- Remy-Genneté et Horvath.** Sr un dos. titrimétrique de magnésie calcinée, 232.
- Remy-Genneté (P.) et Ramuz (A.).** Applicat. du dos. titrimétrique Mg, 239. — Sr une nouvelle méth. de séparat. de la chaux et de la magnésie ds une dolomie, 768. — Nouvelle applicat. du dos. titrimétrique de la magnésie et de la chaux, anal. de certains minéraux, 768.
- Remy-Genneté et Téraube.** Sr un essai prép. d'oxyde cuivreux pur, 233.
- Renaud (P.).** Répartit. points de fus. ds tableau de Mendelceff. M., 1060.
- Riety (G.).** *Voy. Canals (E.).*
- Rivenq (F.).** Et. qq. persels obtenus par act. H_2O_2 , 283, 289.
- Robinet (P.).** *Voy. Cornubert (R.).*
- Roch (M.).** Prép. deux séries dér. hydroxyméthyléniques de cétones aromatiques du type $C_6H_5CH_2COCH_3$, 10. — Sr le sol-disant « β -acétyl indène » de Rupe et Muller, 10.
- Roche (J.) et Mourgue (M.).** Réact. de Sakaguchi et groupements guanidiques libres des protéines, 544.
- Roche (J.), Nguyen Van Thoi et Danzas (E.).** Act. synthétisante des phosphatases, 545.
- Rollet (M.) et Paquot (C.).** Compos. ac. gras de l'huile de colza française, 1048.
- Rossillon.** Notice nécrologique de R. Netter, 530.
- Rougeaux (O.).** *Voy. Funke (A.).*
- Royer (A.).** *Voy. Fromageot (C. L.).*
- Royer (R.).** *Voy. Buu-Hoi.*
- Rumpf (P.).** Exposé d'actualité : Les bases expérimentales de la not. de mésomérie, 536.

S

- Saito (E.).** *Voy. Kirmann (A.).*
- Seguin (P.).** Condensat. acétylène avec les ald., 948.
- Senequier (R.).** *Voy. Dumazert (C.).*
- Spassoff (A.).** Infl. différents substituants sr vitesse dédoublement

- ac. β -hydroxyglutariques substit., 275.
- Subra (G.).** *Voy. Brustier (V.).*

T

- Taboury (P. J.) et Vauthier (R.).** Et. des racémiques (Ac. tartrique), 8, 340.
- Taboury (P. J.) et Roarean (L.).** Struct. antipyrine par sp. Raman pris ss différents états physiques, 594. — Et. liaison par « pont d'hydrogène ». Sp. Raman et struct. associat. mol. de l'antipyrine, 598.
- Taradoire (P.).** Réduct. bromates par S, Se, Te, 445. — Act. produits décompos. d'ac. bromique sr S seul ou en présence de bromates, 93. — Act. SO_3H , sr mélanges S et bromates ou d'iodates, 97.
- Tardy (P.).** *Voy. Paris (R.).*
- Téraube.** *Voy. Remy-Genneté.*
- Thesmar.** Rapport sur les comptes de l'exercice 1944 présenté par la Commission des Finances, 218.
- Tian (A.) et Casai (A.).** Dos. alcalimétrique phosphate ammoniacomagnésien, 32.
- Tiffeneau (M.) (†).** Notice nécrologique de M. Nicloux, 6. — Act. dér. organomagnésiens sr les α -chlorocyclanones, 621.
- Traynard (Th.).** Photométrie ds l'effet Raman. Applicat. anal. quantit., 225, 981.
- Triché (H.).** Nouvelle applicat. du parachor. Et. constitut. liquides et mol. cas ac. halogénés, 36. — Sr représentat. ionique de qq. composés organ. azotés 124. — Constitut. liquides purs, 616.
- Trombe (F.) et Foex (M.).** Domaine d'existence des états allotropiques du Ce métallique, 14.
- Tsatsas (G.).** Transposit. mol. observée ds déshydratat. ds série phénylhydracrylique, 762.

V

- Valdigné (P.).** *Voy. Paget (M.).*
- Valensi (G.).** Act. S sr la chaux, 236. — Constitut. et équilibre des bouillies sulfocalciques. Condit. format. en relat. avec syst. hyposulfite-sulfite, 642.
- Van Nienwenburg (C. J.).** Problèmes actuels de l'anal. qualitative, 755.

- Vanthier (R.).** *Voy. Taboury (F. J.).*
Vauthier (R.). *Voy. Amiel (J.).*
Vavon (G.) et Bourland (E.). Sr la coupure des éthers oxydes par les magnésiens, 229.
Vavon (G.) et Quesnel (G.). Catal. réact. magnésiennes par qq. chlorures métalliques, 223.
Vavon (G.). *Voy. Bourland (E.).*
Velan (M.). *Voy. Emschwiller (G.).*
Velluz (L.) et Petit (A.). Dér. benzylidéniques de qq. céstéroïdes, 949. — Rech. sr séparat. céstéroïdes. Précipitat. élective de Δ -androstènedione-3.17 par l'hydrazide nicotique, 951.
Vieles et Radré. Condensat. résorcinol avec l'ac. oxalique, 234. — Autoxydat. lactone 1.3-1'-3'-tétrahydroxydiphénylacétique, 233.
Vieillefosse (R.). *Voy. Polonovski (M.).*
Vignes (R.). *Voy. Brustier (V.).*
- Vignoli (L.) et Sié (J.).** Act. du furfural sr l'ac. sulfanilique et son amide, 877.

W

- Wenger (P. E.).** Présentat. du deuxième rapport de la Commission internationale des Réactifs et Réactions analytiques nouveaux et commentaires, 755.
Wiemann (J.). *Voy. Kapron (J.).*
Winternitz (F.). *Voy. Mousseron (M.).*
Winternits (F.). *Voy. Canals (E.).*

Y

- Yvernaut (F.).** *Voy. Dupont (G.).*

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES

A

- Abiétates.** Et. abiétates métalliques, 840.
- Abiétique (Ac.).** Constitut. stéréochimique et formule développée, 759.
- Acénaphténe.** Qq. hydrocarbures éthyléniques dér., 763.
- Acétique (Anh.).** Dos. rapide en présence de pyridine, 541. — Dos. en présence de pyridine, 908. — Dos. ds mélanges acétylants, 908.
- Acétique (Phényl-) (Ac.) (Amide).** Réduct., 775.
— (Anilide). Réduct., 775.
— (N-Diméthylamide). Réduct., 775.
- Acétylène.** Condensat. avec ald., 948. — Solubilité ds iodure et le bromure d'éthyle, 1058.
- Acétylène (Phényl-).** Polymérisat., 38.
- Acides.** Définit. des acides et des bases et la théorie de Brönsted, 762.
- Acides complexes.** Remarques sr courbes de neutralisat., 231. — Remarques sr qq. courbes de neutralisat., 329.
- Acides gras.** Sp. Raman, 984. — Act. antioxygène de qq. subst. sr les esters méthyliques, 542. — Dér. N.N'-diacylés de diamines aromatiques. Contribut. au problème de caractérisat. des ac. gras, 587. — Mécanisme polymérisat. esters des ac. gras de l'huile de lin, 690. — Réduct. des amides et amines substituées, 776. — Composit. ac. gras de l'huile de colza français, 1048.
- Aciers.** Dos. colorimétrique Cu ds aciers, 437.
- α -Adipique (p-Méthoxybenzyl-) (Ac.).** Prép., propr., dér., 1002.
- Adipoyl-disalicylate de méthyle.** Prép., propr., 436.
- Alanine (Glycyl-).** Réduct., 778.
- Alcools (Amino-).** Estérificat. nitrrique et nitrat., 15. — Trois nouveaux amino-alc. à noyau naphthalénique, 34.
- Alcoolyse.** Par méth. polarimétrique, son applicat. ét. act. anhydride acétoformique sr phénols, 224. — Par une méth. polarimétrique, son applicat. à ét. act. anh. acétoformique sr phénols, 918.
- Alcoyles (Bromures).** Prép., 243.
- Alcoyle (Halogénure).** Conductivité sol., 34. — Rech. sr prop. halogénures en sol. Réact. avec sels Ag, Hg en sol. aq. et dissociat. ionique, 303.
- Aldéhydes.** Condensat. avec acétylène, 948.
- Aldéhydes-esters.** Synth. d'aldéhydes esters à chaîne normale, 547.
- d + l-Aléprolique (Ac.).** Synth., 978.
- Aléprolique (Iso-) (Ac.).** Synth., 978.
- Alliages métalliques.** Struct. transformat. ordre $\rightleftharpoons$ désordre ds all., 169.
- Allocution de Monsieur le Président,** 2 et 3.
- Allyle (Chlorur).** Vitesse de format. à partir de l'a.c. allylique et sol. commerciale ClH en présence ClCu, 843.
- Allylique (Aic.).** Prép. chlorure d'allyle, 843.
- Allylique (Migration).** Et. chez les phénols, 866.
- Alumine.** Etat d'hydratat. alumine activée, 19. — Bouillies au gel d'alumine contre le mildiou et l'oidium, 30.
- Aluminium (Chlorure).** Nouveaux exemples d'agrandissement de cycles ss act. Cl, Al, 975.
- Amides.** Réduct. de certaines amides et amides substit. (sr la quest. de l'électroréduct. du groupement peptide ds composés cycliques et à chaîne ouverte), 773.

Amidines. Purificat., 155. — Essai de prép. d'amidines trisubstit., 156.

Amines. Représentat. ionique, 127. — Act. amines sec. sr qq. halo-hydrines dér. du pentanetriol-1.2.5, 388. — Fluorescence visible et struct. chimique. Amines aliphatiques et aromatiques extranucléaires, 1016. — Fluorescence visible et struct. chimique. Double liaison à l'azote et chlorhydrates d'amines, 1019. — Fluorescence ds le visible. Infl. d'un groupement carboxyle sr sp. de fluorescence visible des amines, 1023. — Infl. groupement hydroxyle sr fluorescence des amines et amino-acides, 1026.

— (Chlorhydrates). Fluorescence visible et struct. chimique. Double liaison à l'azote et chlorhydrates d'amines, 1019.

Aminoacétals. Rech., 845.

Aminoacides. Réduct. aminoac. et leurs dér. et polypeptides, 777. — Infl. groupement hydroxyle sr fluorescence des amines et amino-ac., 1026.

Aminoalcools. Aminoalc. aryali-phatiques, prép. et dér., 1050.

Ammines. Complexes ammines du Pt bivalent, 17.

Ammonium (Molybdates). Prép. par voie humide en milieu de pH variable, 23. — Prép. par voie humide en milieu pH variable, 74.

Analyse qualitative. Problèmes actuels, 755.

Analyse quantitative. Photométrie ds l'effet Raman, 981.

Δ-Androstènedione-3.17. Précipit. élective par l'hydrazide nicotinique, 951.

Androstérone (*Benzylidène-16-trans-déhydro*). Prép. propr., 949.

Anilines. Fluorescence visible et struct. chimique. Anilines non substituées, 1010.

Aniline (*Diéthylaminométhyl-4-benzyléthyl*). Prép. propr., 1053.

— (*Nitroso-N-diméthyl*) (*Azométhine*). Prép., propr., 317.

Anthracéniques (Carbures). Et. sp. d'absorpt.-I. R., 731.

Antimoine. Et. stilliréact., 135. — Et. expér. stilliréact. choisies, 137.

— (*Trichlorure*). Mécanisme réact. vitam. A et β-carotène au trichlorure d'antimoine, 753.

Antioxygènes. Rech. antioxygène naturels de l'huile de palme, 543.

Antipyrine. Struct. par sp. Raman

et associat. mol., 598. — Et. comparée sp. Raman de différents complexes d'addit. d'antipyrine et hydroquinone, 607. — Struct. par sp. Raman pris sous différents états physiques, 594.

Antivitamines H. Et., 525.

Antivitamines K. Mol. doubles, 524. — Obtent. esters antivitam. K naturelle, 434. — Rech. chimiques ds la série, 430.

Appareils. A électrolyse par étincelle, 785.

Arachidonate d'éthyle. Bromurat., 36.

Argent. Récupérat. Ag à partir de divers précipités, 989.

— (Sels). Réact. avec halogénures d'alcoyle en sol. aq., 303.

Arsenic. Nouvelle méth. rech. semi-microdos., 133. — Et. stilliréact., 140. — Perfectionnement, au point de vue sensibilité, précision de méth. dos. petites quantités As par papiers réactifs, 296.

Association moléculaire. Et. relat. critique, 410.

Azote. Fluorescence visible et struct. chimique. Double liaison à l'azote et chlorhydrate d'amines, 1019.

Azotures métalliques. Struct. et modes de vibrat. de l'ion N⁻ ds azotures métalliques, 581.

B

Bakélites. Et. calorimétrique,* 242.

Baryum (Hydroxyde). Electrolyse par étincelle sol. N/10, 791.

— (*Hyposulfite*). Prép. constantes physiques, 38.

Bases. Définit. des acides et des bases et la théorie de Brønsted, 762.

Benzamide. Réduct., 775.

Benzamide (*N-Diméthyl*). Réduct. 775.

— (*N-Diphényl*). Réduct., 775.

— (*N-Méthyl*). Réduct., 775.

Benzamidine (*Métasulfamido*). Et. dér. de substitut., 954. — Prép., propr., 957.

— (*m-Sulfamido*)- (*Chlorhydrate*). Prép., propr., 958.

— (*m-Sulfamido-N-allyl*) (*Chlorhydrate*). Prép., propr., 959.

— (*m-Sulfamido-N-benzyl*) (*chlorhydrate*). Prép., propr., 960.

— (*m-Sulfamido-N-diméthyl*) (*chlorhydrate*). Prép., propr., 959.

— (*m-Sulfamido-N-éthyl*) (*chlorhydrate*). Prép., propr., 959.

— (*m-Sulfamido-N-propyl*) (*chlorhydrate*). Prép., propr., 959.

- (*m*-Sulfanilido-) (chlorhydrate). Prép., propr., 964.
- (*m*-Sulfobenzylamido-*N*-benzyl-) (chlorhydrate). Prép., propr., 966.
- (*m*-Sulfobenzylamido-*N*-propyl-) (chlorhydrate). Prép., propr., 967.
- (*m*-Sulfocyclohexylamido-) (chlorhydrate). Prép., propr., 965.
- (*m*-Sulfodiéthylamido-) (chlorhydrate). Prép., propr., 964.
- (*m*-Sulfodiéthylamido-*N*-diéthyl-) (chlorhydrate). Prép., propr., 967.
- (*m*-Sulfodiméthylamido-*N*-diméthyl-) (chlorhydrate). Prép., propr., 966.
- (*m*-Sulfaméthylamido-) (Chlorhydrate). Prép., propr., 963.
- (*m*-Sulfonéthylamido-*N*-allyl-) (chlorhydrate). Prép., propr., 966.
- (*m*-Sulfométhylamido-*N*-éthyl-) (chlorhydrate). Prép., propr., 965.
- (*m*-Sulfométhylamido-*N*-méthyl-) (chlorhydrate). Prép., propr., 965.
- (*m*-Sulfonallylamido-*N*-éthyl-) (chlorhydrate). Prép., propr., 966.
- (*m*-Sulfo- β -naphthyl-amido-) (chlorhydrate). Prép., propr., 964.
- (*m*-Sulfopropylamido-) (chlorhydrate). Prép., propr., 964.
- (*m*-Sulfopropylamido-*N*-méthyl-) (chlorhydrate). Prép., propr., 966.
- (*m*-Sulfo- α -pyridylamido-) (chlorhydrate). Prép., propr., 965.
- (*m*-Sulfo-*o*-tolylamido-) (chlorhydrate). Prép., propr., 965.
- (*Parasulfamido*-). Substit. à la fois des groupements amidine et sulfonamide, 152.
- (*p*-Sulfanilido-*N*.*N'*-diméthyl-) (sym.) (chlorhydrate). Prép., propr., 159.
- (*p*-Sulfanilido-*N*-diphényl-). Prép. ét., 153.
- (*p*-Sulfanilido-*N*-diphényl-) (non sym.) (chlorhydrate). Prép., propr., 159.
- *p*-Sulfanilido-*N*.*N'*-diphényl-) (sym.) (chlorhydrate). Prép., propr., 159.
- (*p*-sulfanilido-*N*-diphényl-) (non sym.) (chlorhydrate). Prép., propr., 160.
- (*p*-Sulfanilido-*N*-méthyl-) (chlorhydrate). Prép., propr., 158.
- (*p*-Sulfanilido-*N*-phényl-) (chlorhydrate). Prép., propr., 157.
- (*p*-Sulfo-benzylamido-*N*-benzyl-) (chlorhydrate). Prép., propr., 157.
- (*p*-Sulfo-benzylamido-*N*.*N'*-tribenzyl-). Prép., propr., 159.
- (*p*-Sulfométhylamido-*N*-cyclohexyle) (chlorhydrate). Prép., propr., 158.
- (*p*-Sulfo-diéthylamido-*N*-diéthyl-) (non sym.) (Dichlorhydrate). Prép., propr., 159.
- (*p*-Sulfo-éthylamido-*N*.*N'*-diéthyl-) (sym.) (chlorhydrate). Prép., propr., 159.
- (*p*-Sulfométhylamido-*N*-diméthyl-) (non sym.) (chlorhydrate). Prép., propr., 159.
- (*p*-Sulfo-méthylamido-*N*.*N'*-diméthyl-) (sym.) (chlorhydrate). Prép., propr., 158.
- *p*-Sulfométhylamido-*N*.*N'*-diphényl-) (sym.) (chlorhydrate). Prép., propr., 159.
- (*p*-Sulfométhylamido-*N*-phényl-). Prép., propr., 158.
- (*p*-Sulfométhylamido-*N*-propylbenzamidine) (chlorhydrate). Prép., propr., 158.
- (*p*-Sulfo-méthylamido-*N*- α -pyridyl-) (chlorhydrate). Prép., propr., 158.
- (*p*-Sulfonallylamido-*N*-allyl-) (chlorhydrate). Prép., propr., 157.
- (*p*-Sulfométhylamido-*N*-éthyl-). Prép., propr., 157.
- (*p*-Sulfo-propylamido-*N*-propyl-) (chlorhydrate). Prép., propr., 157.
- (*p*-Sulfo- α -pyridylamido-*N*- α -pyridyl-) (chlorhydrate). Prép., propr., 158.
- Bensène** (Cyclopentylméthyl-). Constitut., 230.
- (1.4-Di-(cyclopentylméthyl-). Constitut., 230.
- Bensène** (Azo-) (4-Acétoxy-). Prép., propr., 823.
- (4-Acétoxy- δ -acétyl-). Prép., propr., 824.
- (2-Acétoxy-3-bromo- δ -méthyl-). Prép., propr., 824.
- (4-Acétoxy- δ -carboxyméthyl-). Prép., propr., 823.
- (4-Acétoxy-3,5-dibromo-). Prép., propr., 823.
- (4-Acétoxy-2'-méthoxy-). Prép., propr., 824.
- (Azo-cétoxy-3-méthyl-). Prép., propr., 824.
- (2-Acétoxy- δ -sulfo-). Prép., propr., 825.
- (2-Acétoxy-4-oxy-). Prép., propr., 825.
- (2-Acétoxy- δ -phényl-). Prép., propr., 825.
- (4-Benzoyloxy-2-méthoxy-). Prép., propr., 824.
- (2-Benzoyl- δ -méthyl-). Prép., propr., 824.
- (2,4-Diacétoxy-). Prép., propr., 826.
- (2,5-Diméthyl-). Prép., propr., 826.
- (2,4-Diméthyl-). Prép., propr., 826.

- (4-Méthyl-). Prép., propr., 826.
- (2-Oxy-). Sp. dér. acylés, 820.
- (4-Oxy-). Sp. dér. acylls., 820.
- Benzène (Cyclohexyl-)** (Lauroyl-4-). Prép., propr., 978.
- (Stéaroyl-4-). Prép., propr., 978.
- (Décanoyl-4-). Prép., propr., 977.
- Benzène (Cyclopentyl)** (Acétyl-4-). Prép., propr., 968.
- Benzène - sulfonique (m-Carboxy-)** (Ac.). Prép., propr., 957.
- Benzène - sulfonique (m-Carboxy-)** (Ac.). (Dichlorure). Prép., propr., 957.
- Benzène - sulfonyle (m-Carboxy-)** (Chlorure). Prép., propr., 957.
- Benzène-sulfonyle (m-Cyano-)** (chlorure). Prép., propr., 960.
- Benzéniques** (Carbures). Et. sp. d'absorpt. I. R., 721.
- Benzidine**. Configurat. spatiale, 533. 1041.
- (N.N'-bis-Butyryl-). Prép., propr., 593.
- N.N'-bis Cératoyl-). Prép., propr., 593.
- (N.N'-bis-Dihydrohydnoctapoyl-). Prép., propr., 593.
- (N.N'-bis Hexanoyl-). Prép., propr., 593.
- (N.N'-Lauroyl-). Prép., propr., 593.
- (N.N'-bis - β - Méthyl - nonoyl -). Prép., propr., 593.
- (N.N'-bis-Propionyl-). Prép., propr., 592.
- (N.N bis-Triméthylacétyl-). Prép., propr., 593.
- Benzoïque (m-Sulfamido-)** (Ac.). Prép., propr., 960.
- Benzonitrile (p-N-Diéthylsulfamido-)** Et. prép., propr., 156.
- (méta-Sulfamido-). Prép. ét. propr., 955.
- (m-Sulfobenzylamido-). Prép., propr., 962.
- (m-Sulfocyclohexylamido-). Prép., propr., 962.
- (m-Sulfodiéthylamino-). Prép., propr., 961.
- (m-Sulfodiméthylamido-). Prép., propr., 961.
- (m-Sulfométhylamido-). Prép., propr., 961.
- (m-Sulfonallylamido-). Prép., propr., 961.
- (m-Sulfo- β -naphthylamido-). Prép., propr., 961.
- (m-Sulfonéthylamido-). Prép., propr., 961.
- (m-Sulfopropylamido-). Prép., propr., 961.
- (m-Sulfo-o-tolylamido-). Prép., propr., 962.
- p-Benzoquinone** (Acétylphénylhydrazone). Prép., propr., 826.
- (Benzoylphénylhydrazone). Prép., propr., 826.
- Benzoxazolones**. Pouvoir hypnotique de certaines benzoxazobones substitués, 540.
- Benzylamine** (Chloréthyl-4-diéthyl-). Prép., propr., 1054.
- Benzylamine (Di-)** (Diéthylaminométhyl-4-méthoxy-4'-). Prép., propr., 1053.
- Benzylamine** (Diméthylamino - méthyl-4-). Prép., propr., 1052.
- Benzyle** (Cyanure). Hydrogénat. catal., 38. — Hydrogénat. catal. Note réponse à MM. Fluchaire et Chambret, 865.
- Benzylrique** (Alc.). Sp. hertzien, 213.
- (Méthoxy-4-diéthylaminométhyl-5) (Alc.). Prép., propr., 1054.
- (Méthoxy - dialcylaminométhyl -) (Alc.). Prép., propr., 1053.
- Bétaine** (N.N'-Diphénylquinindoléiniumcarboxylique). Et., 100.
- Beurre**. Sp. Raman, 86.
- Bouillie aluminique**. Bouillies complètes au gel d'alumine contre le mildiou et l'oidium, 231.
- Bouillies anticryptogamiques**. Act., 25. — Bouillies complètes au gel d'alumine contre le mildiou et l'oidium, 30. — Constitut. équilibre bouillies sulfocalciques. Condit. format. en relat. avec hyposulfite-sulfite, 642.
- Bromates**. Act. SO_4H_2 sr mélange S et bromates, 97. — Réduct. par S, Se, Te, 445.
- Brome**. Act. 3 mol. Br sr 1 mol. thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4, 48. — Act. sr qq. cyclohexène-1-one-6, 651.
- Bromique** (Ac.). Act. produits décomposés. ac. bromique sr S seul ou en présence de bromates, 93.
- Bromhydrique** (Ac.). Act. sr qq. cyclohexène-1-one-6, 651. — Act. sr diéthyl-N-tétrahydrofurfurylamine, 830.
- Bromures (Di-) alicycliques**. Déshalogénat. maisonique, 26.
- Butane diol-2.3**. Et. dér., 115.
- (Méthoxy-1-éthyl-2). Prép., propr., 358.
- Butane-triméthylammonium-3** (Diéthoxy-1.1) (Iodure). Prép., propr., 862.
- Butanol-2** (Méthoxy-1-éthyl-2). Prép., propr., 357.
- Butanol-2 nitrile** (Chloro-3-méthyl-2). Prép., propr., 993.
- Butanol-2 oate d'éthyle** (Amino-3-méthyl-2). Prép., propr., 994.
- Butanol-2-olque** (Chloro-3-éthyl-2) (Ac.). Prép., propr., 995.

- (*Chloro-3-méthyl-2*). Prép., propr., 994.
Butanol-3 one-2 (*Méthoxy-4-éthyl-3*). Prép., propr., 358.
 — (*Méthoxy-4-éthyl-3*). Act. BrH, 358.
Butanone-2 (*Chloro-3*). Prép., propr., 993.
 — (*Méthoxy-1*). Prép., propr., 357.
Butène-1 (*Diméthyl-2,3*). Et. absorbpt. par SO_2H_2 , 813.
Butène-1 ol-3 (*Méthoxy-4-éthyl-3*). Prép., propr., 357.
Butyle (*Iso*) (*Bromure*). Prép. sp. Raman, 639.
Butyne-1 ol-3 (*Méthoxy-4-éthyl-3*). Prép., propr., 357.
Butyramide (*N-Diéthyl*). Et. réact. « anormale » sr l'iodure de méthylmagnésium; 13. — Et. réact. « anormale » de l'iodure de méthylmagnésium, 836.
Butyrene. Et. oxydat., 451.

C

- Cadmium**. Syst. ternaire : $\text{Cl}_2\text{Cd}-\text{ClNa}-\text{H}_2\text{O}$ entre $19^\circ,3$ et 100° , 557.
Calcium (*Chlorure*). Utilisat. pr remise en état terres inondées par l'eau de mer, 541. — Electrolyse sol., 805.
 — (*Sulfate*). Transformat. en sulfures Ca et Na , 31, 231.
 — (*Sulfure*). Transformat. SO_4Ca , 31. — Transformat. sulfate en sulfure, 231.
Camphre. Nouvelle méth. dos. volumétrique, 967.
Carboène. Fluorescence visible et constitut. chimique. Et. dér. de carboline, 1029.
Carbone. Mécanisme d'oxydat., 18. — Emission rayonnement U. V. par combust. du C. Mécanisme oxydat. du C, 319. — Vue d'ensemble sr dér. tétrahalogénés purs et mixtes des éléments de la famille du C, 541.
Carbures. Prép. et constantes de qq. carbures de la série du cyclohexadiène, 232.
Carbures cyclaniques. A double liaison extranucléaire, époxydes correspondants, 236.
Carbures éthyléniques aliphatiques. Et. sp. d'absorpt. I. R., 721.
Carbures saturés aliphatiques. Et. sp. d'absorpt. I. R., 714.
 β -Carotène. Mécanisme de la réact. vitam. A et β -carotène au trichlorure d'antimoine, 753.
Caroténoides. Chromatographie, mé-

- somérie. Mécanisme réact. vitam. A et β -carotène au trichlorure d'antimoine. Relat. entre couleur d'halochromie et constitut. ds cette série chimique, 752.
Catalyse. Struct. et activité catalytique, 531.
Catalyseurs. Effet Raman, et infl. catal. ds prép. paratertiobutylxylène et tertlobutylxylène, 637.
Cérium. Domaine d'extension, prop. des états allotropiques Ce métallique, 14.
Cétols. Méth. générale prép., 945.
Cétones. Aminat. de qq. cétones alicycliques, 70. — Prép. par méth. de Kötze et Blöndermann, 369. — Prép. par méth. de Skita, 370. — Prép. par méth. de Ruzicka, Kohlhaas et Wind, 371. — Prép. à partir du diméthyl-1,3-cyclohexène- Δ , 371. — Autoxydat. cétones saturées catalysée par phthalocyanine de Ni, 450. — Cyclisat. cétones aliphatiques diéthyléniques, 764. — Réduct. mélange cétone et ester par Na en présence d'eau, 945.
Cétones alicycliques. Et. qq. réact., 28.
Chaulmoogrique (*Ac.*). Problème synth. homologues inférieurs ac. chaulmoogrique à partir du cyclopentadiène, 230.
Chaux. Act. sr S_2 , 7, 236. — Nouvelle méth. séparat. chaux et magnésie ds une dolomite, 768. — Nouvelle applicat. dos. titrimétrique, anal. de minéraux, 768.
Chimie analytique. Méth. d'anal. volumétrique de sels complexes, 75. — Nouvelle méthode très simple, très rapide rech. et semimicrodos. halogènes, S et As, 133. — Microdos. S ds subst. organ. par volumétrie, 543. — Deuxième rapport de la Commission internationale des Réactifs et Réactions analytiques nouveaux, 755. — Problèmes actuels de l'anal. qualit., 755. — Infl. ions étrangers sr sensibilité des réact., 756. — Dos. par réduct. des mélanges de molybdates et vanadates alcalins, 765. — Dos. humidité contenue ds liquides organ., 842. — Dosages néphélométriques, 1055.
Chimie analytique minérale. Méth. dos. volumétrique petites quantités Cu, 672. — Nouvelle applicat. dos. titrimétrique de magnésie et chaux, analyse minéraux, 768. — Séparat. dos. Cu et Ni par salicylaldoxime, 880. — Dos. par

- réduct. des mélanges des molybdates et vanadates alcalins, 923.
- Chlore.** Dos. Cl, actif ds sol. chlorite de Na, eau de Javel et mélanges de ces deux agents de blanchiment, 900.
- Chlorhydrines.** Act. Na, 238.
- Chlorhydrique (Ac.).** Act. sr alcoyl-1-cyclohexadiènes-2.6, 71. — Act. sr qq. alcoyl-1-cyclohexadiènes-2.6, 232. — Mécanisme d'éliminat. ClH de divers chloro-1-amino-2 cyclohexanes substitués, 767.
- Chlorures métalliques.** Catal. réact. magnésiennes, 223.
- Chromatographie.** Et. ds série des caroténoïdes, 752. — Constante diélectrique et pouvoir éluant, 759.
- Chrome (Sels).** Sp. d'absorpt. qq. sels complexes Co et Cr trivalents, 13.
- (Sulfate). Sr qq. particularités relatives à la réduct. des sels stanniques par sulfate chromeux, 223.
- Chromeux (Sulfate).** Sr qq. particularités relatives à la réduct. sels stanniques par sulfate chromeux, 915.
- Chromique (Hydroxyde).** Réductibilité, 627.
- (Oxyde). Réductibilité, 627.
- Chromone (bis) (Méthylène-3.3').** Prép., propr., 431.
- Classification de Mendeleeff.** Répartit. points de fus., M. 1060.
- Coagulation.** Mécanisme, 203.
- Cobalt (Sels).** Sp. d'absorpt. de qq. sels complexes Co et Cr trivalents, 13.
- Cobaltiques (Isoxantho-) (Sels).** Prétendue isomérisie sels xantho- et isoxanthocobaltiques, 9.
- Cobaltiques (Xantho-) (Sels).** Prétendue isomérisie sels xantho- et isoxanthocobaltiques, 9.
- Colorants de Pechman.** Et. constitut., 105.
- Colorants oxyazoïques.** Struet. dér. acylés colorants oxyazoïques d'après leurs sp. d'absorpt., 814.
- Complexes.** Méth. anal. volumétrique sels complexes, 23. — Iodomercurate Cu et éthylènediamine, 666.
- Conductance atomique.** Des éléments chimiques, 20.
- Conférence.** Applicat. sp. d'absorpt. I. R. à l'anal. des hydrocarbures et à la déterminat. de leur struct. mol., 706.
- Corynanthique (Ac.).** Et., 934.
- Couches superficielles.** Rôle des couches superficielles ds phénomènes d'émuls. de moussage et de mouillabilité, 534.
- Couleur.** Et. relat. entre couleur et constitut. ds série du triphénylméthane, 230.
- Coumaranes.** Rech. Prop. dér. α -halogénométhylés, 609.
- (*Bromométhyl-2-*). Prép., propr., 612.
- (*Méthyl-2*) (Acétate). Prép., propr., 613.
- (*Méthyl-2-*) (Benzoate). Prép., propr., 613.
- Coumarines.** Nouvelles rech. sr isostères soufrés, 161. — Nouvelle classe de coumarines dér. du noyau thiophène, 292. — Subst. œstrogènes ds la série, 759.
- (*Ethylène-3.3'-bisdihydroxy-4.4'-*). Prép., propr., 432, 436.
- (*Méthylène-3.3'-bis-dihydroxy-4.4'-thio-1-*). Prép., propr., 431.
- (*Méthylène-3.3'-bis-dihydroxy-4.4'-thio-6-méthyl-5-*). Essais synth., 433.
- (*Méthylène-6.6'-bis-dihydroxy-4.4'-*). Essais synth., 434.
- Coumarine-acétique-4 (Méthyl-6-carboxéthyle-7-thio-6) (Ac.).** Prép., propr., 167.
- Coumarine-carbonate d'éthyle (Diméthyl-4.6-thio-5).** Prép., propr., 166.
- (*Cyclohexényl-3.4-méthyl-6-thio-5*). Prép., propr., 166.
- (*Triméthyl-3.4.6-thio-5*). Prép., propr., 167.
- Coumarine-carbonique-7 (Cyclohexényl-3.4-méthyl-6-thio-5) (Ac.).** Prép., propr., 167.
- Coumarines (Thio-5).** Et. dér., 161.
- p-Crésol (Éther tétrahydrofurfurylique).** Prép., propr., 390.
- Crotonate d'éthyle (β -Amino-).** Prép., propr., 166.
- (α -Chloracétyl- β -amino-). Prép., propr., 166.
- Cuivre.** Dos. néphélométrique très pttes quantités, 113. — Obtent. sels cuivriques, 408. — Dos. colorimétrique Cu ds aciers, 437. — Méth. dos. volumétrique de petites quantités, 672. — Séparat. dos. Cu et Ni par salicylaldoxime, 880. — Séparat. dos. Cu et Ni par la salicylaldoxime, 880.
- (Chlorure). Electrolyse sol. chlorure cuivrique ds aic. éthyllique, 801.
- (Hydroxyde). Obtent. hydroxyde cuivreux solide émulsionnable, 25.
- (Iodomercurate). Complexe avec éthylènediamine, 666.
- (Oxyde). Essai oxydat. par vapeur d'eau, 111.

— (Sulfate). Act. sr thio-céto-3-céto-5-benzyl-6-triazine-1.2.4, 52.
— Electrolyse sol., 799.
— (Vanadates). Prép. vanadates cuivreux par voie humide en milieu de pH variable, 231.
Cuivreux (Hydroxyde). Obtent. par électrolyse de KBr , 765. — Constitut. stabilité, 920.
— (Oxyde). Essai prép., 233.
— (Sels). Constitut. stabilité, 920.
Cyanures. Rech. spectrographiques sr constitut., 657.
Cyclaniques (Carbures). Et. sp. d'absorpt. 1. R., 728.
Cyclanones (α -Chloro-). Act. des dér. organomagnésiens, 621.
Cyclohexadiène. Prép. constantes de qq. carbures de la série, 70. — Sp. Raman, 72, 232.
Cyclohexadiènes-1.3. Et., 67. — Et. cyclohexadiène-1.3 racémique et actif, 29.
Cyclohexadiène-2.4 (Méthyl-1). Et. méthyl-1-cyclohexadiène-2.4 racémique et actif, 29. — Et. cyclohexadiènes racémique et actif, 67.
Cyclohexadiènes-2.6 (Alcoyl-1). Act. ClH , 71, 232.
Cyclohexane (β -Alcoylanimo-) (Méthyl-). Et. qq. cyclohexanes actifs, 237.
— (Chloro-1-amino-2). Mécanisme d'éliminat. ClH , 767.
— (Méthyl-1-époxy-1.2). Act. malonate d'éthyle sodé, 26.
Cyclohexane (Méthène) (Epoxyde). Act. malonate d'éthyle sodé, 27.
Cyclohexane-nitrile. Format., 237.
Cyclohexanol (d -Méthyl-1-amino-2). Et. prép., propr., 766.
Cyclohexanol (cyclohexyl-). Mode d'obtent. du sulfate double de cyclohexyl-cyclohexanol et de sodium crist., 1059.
Cyclohexanone. Et. oxydat., 451. — Prép. cyclohexylidène-cyclohexanone, 952.
— (α,α' -Diméthyl-). Et. stéréochimique, 367. — Et. Dér., 373.
— (α -Méthyl-). Et. stéréochimie cyclanique. Phénomènes d'orientat. spatiale lors de réduct. de l' α -méthylcyclohexanone, 359. — Réduct. par H , mol. en présence de noir de Pt, 360. — Réduct. par H , naissant en milieu acide, 362. — Réduct. par isopropylate d'Al, 363, — Réduct. par Ni de Raney, 363.
Cyclohexène- Δ , (Diméthyl-1.3). Cé-tone prép. à partir du diméthyl-1.3-cyclohexène- Δ , 371.
Cyclohexéno-1 one-6. Act. Br, BrH et H , 651.

Cyclohexéniques (Amines). Et., prép., propr., 766.
Cyclohexénone (Cyclohexylidène). Prép. à partir de cyclohexanone, 952.
Cyclohexylamine (Chloro-2). Et., 73. — Act. organo magnésiens, 73. — Prép., ét., 232.
Cyclohexylglycidique (Ester). Act. malonate d'éthyle sodé, 27.
Cyclopentadiène. Problème synth. homologues inférieurs ac. chaulmoogrique à partir du cyclopentadiène, 230.
Cyclopentanone (p -Oxybenzyl-). Prép., propr., 1003.
 α -Cyclopentanone (Parahydroxybenzyl-). Et. struct. mol. et activité œstrogène, 1001.
Cyclopentanone- α -carbonate d'éthyle (p -Méthoxy-). Prép., propr., dér., 1002.
 Δ -Cyclopenténamide. Prép., propr., 980.
 Δ -Cyclopenténiques (Dérivés). Arylat. des dér. son applicat. à synth. dér. du cyclopenténo-1.2-phénanthrène et cyclopenténo-1.2-naphtalène, 534.
 Δ -Cyclopenténonitrile. Prép., propr., 979.
 Δ -Cyclopenténylaoétique (Ac.). Dégradat., 980.
Cyclopentylcarbinol. Prép., propr., 977.
Cymène. Mode de prép., 452.
Cysténase. Infl. O, sr cysténase du bactérium coll, 17.
Cytisine. Et. struct., 83.

D

Delphinine. Sp. d'absorpt. ds U. V., 37.
Désulfonation. Mécanisme des réact. de sulonat. et désulfonat. subst. organ. non saturées, 532. — Des dér. organ. non saturés, 1004.
Diamètres atomiques. Nouvelle méth. déterminat., 929.
Diamines aromatiques. Dér. N.N' -diacylés de diamines aromatiques contribut. au problème de caractérisat. des ac. gras, 587.
Diffusion. Mécanisme diffus. H , ds Pd à tempér. ordinaire, 336.
Diols. Chlorométhylat. ét. dér., 114. — (Sulfates). Et., 21.
Dioxolanne (Bromométhyl-2). Prép., propr., 855.
— (Bromométhyl-2) (hydroxy-3'-propyl-4). Prép., propr., 857.
— (Chlorométhyl-4-). Prép., propr., 847.

- (*Chlorométhyl-4- α -furyl-2*). Prop. propr., 851.
- (*Chlorométhyl-4-hexyl-2*). Prép., propr., 849.
- (*Chlorométhyl-4-phényl-2*). Prép., propr., 850.
- (*Diéthylaminoéthyl-4*). Prép., propr., 848.
- (*Diéthylaminométhyl-4-diméthyl-2.2*). Prép., propr., 850.
- (*Diméthylaminoéthyl-4-méthyl-2*). Prép., propr., 849.
- (*Diméthylaminométhyl-4-phényl*). Prép., propr., 851.
- (*Diméthylaminométhyl-2- α -furyl-2*). Prép., propr., 852.
- (*Diméthylaminométhyl-2-tétraméthyl-4.4.5.5*). Prép., propr., 857.
- (*Diméthylamino-3'-propyl-4-méthyl-2*). Prép., propr., 852.
- (*Epoxy-1'.2' phényl-2' éthyl-2*). Prép., propr., 861.
- (*Phényl-(diméthylamino)-méthyl-4-diméthyl-2.2*). Prép., propr., 854.
- (*Pipéridinométhyl-4*). Prép., propr., 848.
- (*Pipéridinométhyl-4-diméthyl-2.2*). Prép., propr., 850.
- (*Silyl-2*). Prép., propr., 861.
- Dioxolanes-1.3** (*Aminoalcoyl-2*). Synth. ds la série, 855.
- (*Aminoalcoyl-4*). Synth. ds la série, 847.
- Diphényle** (*2-Hydroxy-3-allyl*). Prép. propr., 870.
- Dispersion moléculaire**. Passage dispers. mol. à sol. micellaire. Dimens. de la micelle, 197.
- Dissociation**. Infl. gaz inertes de dissociat. en milieu hétérogène, 2.
- Dolomie**. Nouvelle méth. séparat. chaux et magnésie, 768.
- Dosages néphélométriques**. Et., 29. — Très petites quantités Cu, 113. — Et., 189. — Et., 1055.

E

- Eau de Javel**. Dos. Cl., 900.
- Eau oxygénée**. Prép. de qq. persels, 283, 289.
- Effet Raman**. Photométrie. Applicat. anal. quantit., 224. — Par tertibutyltoluène et tertibutylxylène symétrique, 637. — Photométrie, 981.
- Electrochimie**. Electrolyse par étincelle, 779.
- Electrodes**. Ds électrolyse par étincelle, 785.
- Electrolyse**. Par étincelle, 779. — Par étincelle, 789. — Par étincelle d'une sol. ClNa N/10, 790. —

- Par étincelle sol. à pH supérieur à 7. Sol. borax N/10, baryte N/10, 791. — Par étincelle. Réact. au pôle négatif, nature des produits obtenus, 795. — Par étincelle sol. SO₄Cu, 799. — Sol. chlorure cuivrique ds aic. éthylique, 801. — Par étincelle sol. sulfates Mg, Ni et chlorures Zn, Ca, 804.
- Electrons**. Oxydo-réduct. transfert d'électrons et valence, 970.
- Empêchement stérique**. Emploi ds déterminat. certaines cétones de la série des stérols, 229. — Ds réact. de Pfizlger, 534.
- Emulsionnants**. Struct. mol., 535.
- Ephédrines**. Et., 985.
- Ephédrines (Iso)**. Et., 985. — Prép. isoéphédrine racémique, 987.
- Epoxydes alicycliques**. Act. malonate d'éthyle, 26.
- Epoxydes-cyclaniques**. Act. Na, 238.
- Epoxydes-cyclohexaniques**. Act. magnésium malonate d'éthyle, 27.
- Essence de goudron de pin**. Et. composit., 754.
- Essence d'orange**. *n*-Octanol, principal ald., 35.
- Ester**. Réduct. mélange cétone et ester par Na en présence d'eau, 945.
- Esters β -cétoniques**. Prép., 752.
- Etain**. Et. stilliréact., 146. — (Chlorobromures). Et., 539.
- Ethane-nitrile (Méthoxy)**. Prép., propr., 357.
- Ethane-triméthylammonium-2** (*Diéthoxy-1.1*) (Iodure). Prép., propr., 862.
- Ethers α -bromés**. Condensat. avec Mg, 754.
- Ethers-oxydes**. Coupure par les magnésiens, 229.
- Ethers-sels**. Coupure par les magnésiens, 533.
- Ethylamine (Di)**. Act. sr dichloro-1.5-pentanol-2, 830. — Prép. par act. sr époxy-1.2-chloro-5-pentane, 830.
- Ethyle (Bromure)**. Solubilité de l'acétylène, 1058. — (Chloroformate). Réact. de Friedel-Crafts, 640. — (Hypochlorite). Sr qq. réact., 69. — (Iodure). Solubilité de l'acétylène, 1059. — (Hypochlorite). Sr qq. réact., 232. — (Malonate). Act. sr qq. époxydes alicycliques, 26. — Act. sr qq. époxydes alicycliques, 26.
- Ethylène (Tétraméthyl)**. Et. absorpt. par SO₄H₂, 813.

Ethylènediamine. Complexe avec iodomercurate de Cu, 666.

Ethylène-glycol. Microdos. colorimétrique du formol, applicat. dos. éthylène-glycol, 871.

Ethyléniques (Carbures). Autoxydat., 120. — Dér. de l'acénaphène 763.

Ethyléniques (Mono-) (Carbures). Autoxydat. mécanisme, 121.

o-Eugénol (Homo-). Prép., propr., 868.

Exposés d'actualité. Problème rapports constitution, activité vitaminique et notions d'isomorphisme et isostérie, 517. — Structure et activité catalytique, 531.

F

Ferrique (Chlorure). Hydrolyse, 235. — (Oxyde). Obtent. phosphates par combinaison directe avec P_2O_5 , 412.

— (Sulfates). Contribut. ét., 225.

Fluorescence. Fluorescence visible et struct. chimique, 533. — Sur la soi-disant fluorescence des 4,5-diamino-6-hydroxy-pyrimidines, 752. — Et. struct. chimique. Anilines non substituées, 1010. — Et. struct. chimique. Amines aliphatiques et aromatiques extranucléaires, 1016. — Infl. groupement hydroxyle sur fluorescence des amines et amino-acides, 1026. — Fluorescence visible et constitut. chimique. E₃ dér. d'indol. et carbolène, 1029. — Sp. en sol., 1033. — Et. constitut. chimique, 1037.

Floosilicates alcalins. Dissociat., 2.

Formique (Acéto-) (Anh.). Alcoolyse par méth. polarimétrique et son applicat. ét. act. de l'anh. acétoformique sur phénols, 224. — Alcoolyse par une méth. polarimétrique applicat. à ét. anh. acétoformique sur les phénols, 918.

Formique (Ald.). Microdos. colorimétrique spécifique, applicat. dos. glycérol et éthylène et propylène-glycol, 871. — Microdos. colorimétrique spécifique, son applicat. au dos. du glycérol, de l'éthylène et du propylène-glycol, 871.

Formal. Act. sur ac. sulfanilique et son amide, 877. — Act. sur ac. sulfanilique et son amide, 877. — Act. ac. p-aminophénylsulfonique, 878.

Furfural (Benzo-). Prép., propr., 614.

— (Méthyl-2). Prép., propr., 614.

— (Méthyl-2-bromo-3). Prép., propr., 615.

Furfurylamine (Diéthyl-N-tétrahydro-). Act. BrH , 830.

— (Éthyl-N-phényl-N-tétrahydro-). Synth. propr., 832.

— (Phényl-n-tétrahydro-). Prép., propr., 833.

G

Gas inertes. Infl. sur phénomènes dissociat. en milieu hétérogènes, 2.

Gélfication. Mécanisme, 203.

Gemme. Et. composit. gemmes de pin, 395.

Glutariques (β -Hydroxy-) (Ac.). Infl. différents substituants sur vitesse dédoublement d'ac. β -hydroxy-glutariques substit., 275, 289.

Glycérane (Ac.). Identificat., 551.

Glycérol. Microdos. colorimétrique spécifique du formol, applicat. dos. glycérol, 871. — Dos. par microdos. colorimétrique spécifique du formol, 871. — Chlorométhylat., 537. — Méth. générale prép. glycérols penta-substit., 945.

Glycérols (Poly-). Comportement vis-à-vis périodate de Na. Déterminat. en présence de glycérol, 874. — Comportement vis-à-vis périodate Na, 34. — Comportement vis-à-vis périodate de Na, 894.

Glycine (Acétyl-). Réduct., 777.

— (Diméthyl-acétyl-). Réduct., 778.

— (Glycyl-). Réduct., 778.

— (Triméthyl-). Réduct., 778.

Glycols. Prop. glycols α -bitertiaires acétyléniques vrais, 20. — Mono-éthers oxydes des glycols α -primaires tertiaires acétyléniques, 21. — Et. dér., 115. — Dos. colorimétrique de certains glycols en présence de glycérol, 241. — Prép. ét. propr. glycols α -bitertiaires acétyléniques vrais, 347. — Essai prép. α -glycols cétoniques, 356.

Glycol (β -Butylène). Et. dér., 115.

Glycol (Diéthylène). Et. dér., 115.

Glycol (Éthylène). Microdos. colorimétrique spécifique du formol applicat. dos. éthylène glycol., 871.

Glycol (Propylène). Microdos. colorimétrique spécifique du formol. Applicat. dos. propylène-glycol, 871.

Glycol (Triméthylène). Comportement vis-à-vis périodate Na, 34. — Comportement vis-à-vis perio-

date Na. Applicat. déterminat. en présence de glycérol, 894.
Glycolique (Ald.). Identificat., 550.
Glyoxalidine (*m-Sulfamido-phényl*-) (Chlorhydrate). Prép., propr., 960.
Glyoxylique (Ac.). Identificat., 552.
Graines de Carthame de Provence. Et., 33.
Guanidine. Et. sels et dér., 14.

H

Halogènes. Nouvelle méth. rech. et semi-microdos., 133.
Halogénures. Réduct. explosive au choc par métaux alcalins, 88.
Haloxyarines. Comportement halo-hydrines stéréoisomères et époxydes alicycliques vis-à-vis de Na, 765.
Heptanediol-3.4 (*Méthyl-3-propyl-4*). Prép., propr., 355.
Heptyne-1 diol-3.4 (*Méthyl-3 propyl-4*). Prép., propr., 352.
Heptène-1 diol-3.4 (*Méthyl-3 propyl-4*). Prép., propr., 355.
Hexanediol-1.6. Et. dér., 115.
Hexanediol-3.4 (*Diméthyl-3.4*). Prép., propr., 354.
 — (*Méthyl-3 éthyl-4*). Prép., propr., 354.
Hexènes. Et. absorpt. par SO_2H_2 , 809.
Hexène-1 diol-3.4 (*Diméthyl-3.4*). Prép., propr., 354.
 — (*Méthyl-3 éthyl-4*). Prép., propr., 354.
Hexyne-1 diol-3.4 (*Diméthyl-3.4*). Prép., propr., 351.
 — (*Méthyl-3 éthyl-4*). Prép., propr., 352.
Hippurique (Ac.). Réduct., 777.
Homophthalimide. Constitut. et dér., 313.
Homophthalimide (*Benzylidène-N-allyl*-). Prép., propr., 317.
 — (*Benzylidène-n-propyl*-). Prép., propr., 316.
 — (*Cinnamylidène - N - propyl* -). Prép., propr., 317.
 — (*N-Ethyl*-). Prép., propr., 316.
 — (*Furylidène-N-butyl*-). Prép., propr., 317.
 — (*Furylidène-N-éthyl*-). Prép., propr., 316.
 — (*Furylidène-n-propyl*-). Prép., propr., 316.
 — (*N-Isoamyl*-). Prép., propr., 318.
 — (*Pipéronylidène - N - propyl* -). Prép., propr., 317.
 — (*N-Propyl*-). Prép., propr., 316.
 — Azométhine avec la nitroso-N-diméthylaniline. Prép., propr., 317.

Hormones. Dér. synth. à activité hormonale, 759.
Houille. Dos. direct de O., 542.
Huile. Indices d'iode et sulfacyanogène ds ét. huiles oxydées, 33. — Caractères graines et huiles de Cameline de Provence, 546. — Viscosité des huiles fluides, 631. — Et. insaponifiable de l'huile de *Centrina centrina*, 936. — Composit. ac. gras d'huile de colza français, 1048.
Huile de Carthame de Provence. Et., 33.
Huile de Centrina centrina. Et. insaponifiable, 936.
Huile de colza. Composit. ac. gras d'huile de colza français, 1048.
Huile de lin. Et. produits de saponificat. et éthanolyse des standolles, 680. — Éthanolyse. Constitut. et diesters indistillables, 685. — Polymérisat. thermique esters éthyliques des ac. de l'huile de lin, 689.
Huile de marron d'Inde. Caractéristiques, 244.
Huile de palme. Rech. sr antioxygènes naturels, 543.
Huile de pavot. Sp. Raman, 87.
Huile de ricin. Sp. Raman, 87.
Huiles siccatives. Polymérisat. thermique, 680. — Constitut., 681.
Humates alcalins. Rech. sr décomposit. pyrogénée des humates alcalins, 889.
Humates alcalino-terreux. Rech. sr décomposit. pyrogénée, 889.
Humique (Aof). Phénomènes permutat. et adsorpt. simultanées présentées par ac. humique libre ou associé, 116. — Pouvoir de permutat., 119.
Hydrocarbures. Applicat. sp. I. R. à anal. et déterminat. struct. mol., 11. — Applicat. sp. d'absorpt. I. R. à l'anal. des hydrocarbures et déterminat. struct., mol., 706.
Hydrogénation. Catal. cyanure de benzyle. Note réponse à MM. Fluchaire et Chambret, 865. — l'or inhibiteur d'hydrogénat., 692.
Hydrogène. Mécanisme diffus. H. ds Pd à la tempér. ordinaire, 336. — Act. sr cyclohexène-1-one-6, 651.
Hydroquinone. Et. comparée sp. Raman différents complexes d'addit. d'antipyrine et d'hydroquinone, 607.
Hydroxylamine. Dos. gazométrique, 996.
 — (Oxalate). Prép., 996.

Hypnotiques. Pouvoir hypnotique de certaines benzoxazolones substit., 540.

I

Iminobenzoate d'éthyle (*m-Sulfanilido-*) (Chlorhydrate). Prép., propr., 963.

— (*m-Sulfobenzylzamido-*) (Chlorhydrate). Prép., propr., 963.

— (*m-Sulfocyclohexylamido-*) (Chlorhydrate). Prép., propr., 963.

— (*p-Sulfodiéthylamido-*) (Chlorhydrate). Prép., propr., 156.

— (*m-Sulfodiméthylamido-*) (Chlorhydrate). Prép., propr., 963.

— (*m-Sulfométhylamido-*) (Chlorhydrate). Prép., propr., 962.

— (*m-Sulfonallylamido-*) (Chlorhydrate). Prép., propr., 962.

— (*m-Sulfo- β -naphthylamido-*) (Chlorhydrate). Prép., propr., 963.

— (*m-Sulfopropyl-amido-*) (Chlorhydrate). Prép., propr., 962.

— (*m-Sulfo- α -pyridylamido-*) (Chlorhydrate). Prép., propr., 963.

— (*m-Sulfo-o-tolylamido-*) (Chlorhydrate). Prép., propr., 963.

Indène (β -Acétyl-). Sr le soi-disant « β -acétyl-indène » de Rupe et Muller, 10.

Indices d'iode. Ds ét. huiles oxydées, 33.

Indice de sulfocyanogène. Ds ét. huiles oxydées, 33.

Indigo (*Iso-*) (*N.N'-Diphényl-*). Prép. hydrolyse, 102.

— (*Diphényl-*). Et. deux isomères : bétaine N.N'-diphénylquinindoliniumcarboxylique et N.N'-diphényldibenzotétrahydronaphtylridinedione, 100.

Indigo (*Isoox-*). Et. constitut., 105.

Indol. Fluorescence visible et constitut. chimique. Et. dér. de l'indol, 1029.

Iodates. Act. SO_3H , sr mélange S et iodate, 97.

Iode. Act. sr thiocéto-3-céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4, 48.

Ion N. Théorie des vibrat. mol. de l'ion N.⁻. Comparaison des résultats avec ceux d'oxyde azoteux, obtenus par d'autres auteurs, 585.

Isomérisie. Des sels, 678.

Isomorphisme. Notions, 517. — Composés organiques, 520.

Isostérie. Notions, 517.

L

Lactames. Rech. sur lactames colorés, 100.

Lactones. Et. lactones colorées, 105.

Lécithine. Act. électrolytes sur tens. superficielle sol. lécithine, 663.

Liaison. Et. liaison par « pont hydrogène », 598.

Liaison chimique. Unité, 61.

Liaisons polaires. Et., 65.

Liaisons stériques. Et., 65.

Liquides organiques. Dos. humidité, 842.

Liquides purs. Constitut., 616.

Lithium (Bicarbonate). Existence, 239.

M

Magnésie. Dos. titrimétrique de magnésie calcinée, 232. — Nouvelle méth. séparat. chaux et magnésie ds une dolomie, 768. — Nouvelle applicat. dos. titrimétrique, anal. de minéraux, 768.

Magnésiens (*Organo-*) (*Composés*).

Sr chloro-2-cyclohexylamines, 73.

— Catal. réact. magnésiennes par qq. chlorures métalliques, 223. —

Coupure des éthers oxydes, 229. —

Act. sr chloro-2-cyclohexylamines, 232. —

Coupure des éthers-sels, 533. —

Sr les α -chlorocyclanones, 621. —

Enolisat. du pinonate de méthyle, 770. —

Et. réact. « anormale » de l'iodure de méthyl-

magnésium sr la N-diéthylbutyramide, 836.

Magnésium. Dos. titrimétrique Mg

métallique, 232. —

Applicat. dos. titrimétrique, 239. —

Condensat. avec éthers α -bromés, 752.

Magnésium (Sulfate). Electrolyse

sol., 804.

Magnésium malonate d'éthyle. Act.

sr époxydes cyclohexaniques, 27.

Magnésium (*Méthyl-*) (*Iodure*). Et.

de réact. « anormale » sr la N-

diéthylbutyramide, 13. —

Et. réact. « anormale » si la N-diéthyl-

butyramide, 836.

Magnésium (*Méthyl-halogénométhyl-*

benzène). Act. divers réactifs, 27.

Mélanges sulfonitriques. Critique

méth. réglementaire d'anal. mé-

langes sulfonitriques riches en

$\text{A}_2\text{O}_3\text{H}$, 236.

Meroure (Oxychlorure). Obtent. oxy-

chlorures en fonct. en pH, 31.

— Obtent. en fonct. du pH, 231.

— (*Sels*). Réact. avec halogénures

alcoyle en sol. aq., 303.

Mercurique (Chlorure). Hydrolyse,

833.

Mésomérisie. Bases expér. de notion

de mésomérisie, 536. — Ds groupe

des caroténoïdes, 752.

Méthane. Représentat. ionique, 126.
— (*Tétraméthoxy-2.4.3'.4'-diphényl-*)
Prép., propr., 771.
Méthane (Triphényl-). Et. relat.
entre couleur et constitut. Et.
relat. entre couleur et constitut.
de série triphénylméthane, 230.
Méthylamine (Mono-). Act. sr époxy-
1.2-chloro-pentane, 831.
Méthyle (Undécylate). Sp. Raman,
87.
Méthylène-glycol (Tri-). Compor-
tement vis-à-vis periodate de Na.
Déterminat. en présence de gly-
cérol, 874.
Molécules polaires. Sp. hertzien,
207.
Molybdates alcalins. Dos. par réduct.
mélanges de molybdates et vana-
dates alcalins, 765. — Dos. par
réduct. des mélanges de molyb-
dates et vanadates alcalins, 923.
Mouillants. Struct. et rôle, 753.
Moussage. Rôle des couches super-
ficielles de phénomènes d'émulsion
de moussage et de mouillabilité,
534.
Moussants. Struct. et rôle, 752.

N

Naphtalène. Sulfonat. Dos. ac. sui-
faniques par nitrat., 245.
— (*Cyclopenténo-1.2*). Arylat. dér.
 Δ -cyclopenténiques, applicat. à
synth., 534.
Naphtalène-disulfonique (Ac.). Vi-
tesses disulfonat., 259. — Format.
et transform., 262.
Naphtalène-sulfoniques (Ac.). Sul-
fonat., 255.
Naphtaléniques (Carbures). Et. sp.
d'absorpt. I. R., 730.
 α -Naphtoïne (Orthohydroxyphényl-)
(Amide). Prép., propr., 110.
— (*Orthoacétoxyphényl-*) (Amide).
Et., prép., propr., 111.
 β -Naphtol. Facteurs influençant l'o-
xydat. du β -naphtol par MnO.K
en milieu acide, 539.
Naphtol-2 (Méthyl-6-). Et. chimique,
904.
Naphtol (Di-). Facteurs influençant
l'oxydat. du dinaphtol par
MnO.K en milieu alcalin 540.
Naphtylamide (Orthochlorophényl-).
Et., prép., propr., 109.
**Naphtylamine-2 (N-Orthololyl-mé-
thyl-6-).** Prép., propr., 907.
— (*N-Paratolyl-méthyl-6-*). Prép.,
propr., 907.
 β -Naphtyl-cétone (Alcoyl-). Et.,
307.

— (*n-Amyl-*). Prép., propr., dér.,
311.
— (*n-Hexyl-*). Prép., propr., dér.,
311.
— (*n-Heptyl-*). Prép., propr., dér.,
311.
— (*n-Butyl-*). Prép., propr., dér.,
311.
— (*n-Décyl-*). Prép., propr., dér.,
312.
— (*n-Heptadécyl-*). Prép., propr.,
dér., 313.
— (*n-Nonyl-*). Prép., propr., dér.,
312.
— (*n-Octyl-*). Prép., propr., dér.,
312.
— (*n-Pentadécyl-*). Prép., propr.,
dér., 313.
— (*n-Propyl-*). Prép., propr., 311.
— (*n-Tridécyl-*). Prép., propr., dér.,
312.
— (*n-Undécyl-*). Prép., propr., dér.,
312.
**Naphtylène-diamine (N.N'-Bis-Chlo-
racétyl-1.5).** Prép., propr., 589.
— (*N.N'-Diacétyl-1.5*). Prép., pro-
pr., 589.
— (*N.N'-Di-Décanoyl-1.5*). Prép.,
propr., 590.
— (*N.N'-bis - Diéthylacétyl - 1.5*).
Prép., propr., 590.
— (*N.N'-di-Hexanoyl-1.5-*). Prép.,
propr., 590.
— (*N.N'-Di-isovaléroyl-1.5*). Prép.,
propr., 590.
— (*N.N'-di-Lauroyl - 1.5-*). Prép.,
propr., 590.
— (*N.N'-di-Myristinoyl-1.5*). Prép.,
propr., 590.
— (*N.N'-di-Octanoyl-1.5*). Prép.,
propr., 590.
— (*N.N'-di-Palmitoyl-1.5-*). Prép.,
propr., 590.
— (*N.N'-di - Stéaroyl - 1.5-*). Prép.,
propr., 590.
— (*N.N'-bis Trichloracétyl-1.5-*).
Prép., propr., 590.
— (*N.N'-bis Triméthylacétyl-1.5-*).
Prép., propr., 590.
— (*N.N'-bis Valéroyl-1.5-*). Prép.,
propr., 590.
**Naphtylène-diamine-1.5 (bis) Δ -Cy-
clopenténylacétyl-).** Prép., propr.,
980.
**Naphtyridinedione (N.N'-Diphényl-
dibenzotétrahydro-).** Et., 100.
Naphtyrone. Et. constitut., 105.
Nickel. Séparat. dos. Cu et Ni par
salicylaldoxime, 880. — Séparat.
dos. Cu et Ni par salicylaldoxime,
880.
Nickel (Sulfate). Electrolyse sol.
N/10, 804.
Nickel de Raney. Activat. par OHNa,
771.
Nicotinique (Hydrazide). Précipi-

tat. élective de la Δ -androstène-dione-3.17, 951.
Nitrobenzène. Sp. hertzien, 213.
Nitrocellulose. Volumes spécifiques syst. nitrocellulose acétone, chaleurs de dilut. et état semi-idéal sol. acétoniques nitro-celluloses, 553. — Nouvelles déterminat. de chaleurs de dilut. sol. acétoniques de nitrocellulose, 556.
Notice nécrologique. M. Nicloux, 6. — A. Seyewetz, 693.
Nucléoprotéïdes. Du pancréas, 17.

O

n-Octanol. Principal ald. essence d'orange douce de la Guinée française, 35.
Oestrogènes. Subst. série des coumarines, 759. — Struct. mol. et activité oestrogène, 1001.
Oléique (Ac.). Répartit. avec ac. stéarique ds mélange de leurs glycérides, 240. — Isomérisat. ds synth. de trioléine, 998.
Opalescence. Syst. binaires, ternaïres séparés en deux couches liquides. Accroissement de viscosité et opalescence ds région critique, 380.
Opalescence critique. Syst. ternaïre Eau. Aniline. Ethanol, 380.
Or. Inhibiteur d'hydrogénat., 692.
Oxalique (Ac.). Condensat. avec résorcinol., 234.
Oxazolone (4-Allylbenzo-). Prép., propr., 387.
 — (Benzo-). Pouvoir hypnotique, 386.
 — (4-Méthylbenzo-). Prép., propr., 387.
Oxydabilité. Relat. entre oxydabilité et struct. en milieu ac., 68.
Oxydo-réduction. Transfert d'électrons et valence, 970.
Oxygène. Infl. O_2 sr cystéïnase du *bacterium coli*, 17.

P

Palladium. Mécanisme diffus. H, ds Pd à tempér. ordinaire, 336.
Pancréas. Nucléoprotéïdes, 17.
Parachor. Nouvelle applicat. Et. constitut. liquides et mol. cas ac. halogènes, 36. — Représentationnelle qq. composés organ. azotés, 124. — Notion, ét., 618.
Pentaerythritol. Chlorométhylat., 537.
Pentane (Epoxy-1.2-chloro-5-). Act.

sr diéthylamine, 830. — Act. monométhylamine, 831.
Pentanediol-2.5 (Diéthylamine-1-). Prép., propr., 383.
Pentanediol-4.5 (Diéthylamine-1-). Prép., propr., 391.
Pentanetriol-1.2.5. Act. amines sec. sr qq. halohydrines, dér., 388.
Pentanol-2 (Dichloro-1.5). Act. sr diéthylamine, 830.
 — (Diéthylamine-1-méthoxy-5-). Prép., propr., 394.
 — (Diméthylamine-5-phénoxy-1). Prép., propr., 393.
Pentanol-4 (Diéthylamine-1-p-crés-oxy-5-). Prép., propr., 393.
 — (Diéthylamine-1-méthoxy-5-). Prép., propr., 391.
 — (Diéthylamine-1-phénoxy-5-). Prép., propr., 392.
 — (Diéthylamine-1-thymoxy-5-). Prép., propr., 393.
Pentène-2 (Méthyl-2). Et. absorpt. par SO_2 , 812.
Pentyne-1 diol-3.4 (Diméthyl-3.4-). Prép., propr., 351.
Perchromates. Et., prép., 285.
Periodique (Ac.). Act. saccharose. Hydrolyse à 100° de l'ac. obtenu après oxydat. par l'ac. periodique et Br, 548.
Permolybdates. Et., prép., 287.
Pe.sels. Obtenus par act. H_2O_2 , 283.
Pertitanates. Et., prép., 290.
Pertungstates. Et., prép., 289.
Peruranates. Et., prép., 291.
Pervanadates. Et., prép., 283.
Phénacéturique (Ac.). Réduct., 777.
Phénanthrène (Cyclopenténo-1.2). Arylat. dér. Δ -cyclopenténiques, son applicat. à synth., 534.
 β . β -Phénanthryl-butyrate d'éthyle. Prép., propr., 24.
Phénarsasine (Diméthyl-5'.3-chloro-10-dihydro-9.10-benzo-3.4). Prép., propr., 907.
 — (Triméthyl-5'.3.10-dihydro-9.10-benzo-3.4). Prép., propr., 907.
Phénols. Alcoolyse par méth. polarimétrique, son applicat. à ét. act. anh. acétoformique sur phénols, 224. — Et. migrat. allylique, 866. — Alcoolyse par une méth. polarimétrique applicat. à ét. anh. acétoformique sr phénols, 918.
Phénol (2-Allyl-4-n-butyl-). Prép., propr., 869.
 — (6-Allyl-)(2-Chloro-). Prép., propr., 868.
 — (6-Allyl-)(2.5-Diméthyl-). Prép., propr., 869.
 — (6-Allyl-)(2.4-diméthyl-). Prép., propr., 869.

- (2-Méthyl-4-tertiobutyl-6-allyl).
Prép., propr., 870.
- (4-Méthyl-2-tertiobutyl-6-allyl). Prép., propr., 870.
- (Ether tétrahydrofurfurylique).
Prép., propr., 390.
- Phénols (Poly-)**. Indice argentico- et cupro- réducteurs, 37.
- Phénopyrone-1.2 (Diméthyl-4.6-thio)**
Prép., propr., 295.
- Phénylacétique (1.3.1'.3'-Tétrahydrozudi-)** (Lactone). Autoxydat., 233.
- Phénylacrylique (Série)**. Transposit. mol. observée ds une déshydratat. ds la série, 762.
- Phényle (Naphtoate)**. Prép., propr., 110.
- (Oxyde). Et. dér. 4.4' sulfamidé, 38. — Et. dér. dinitré 4.4', 38.
- Phényle (Ortho-) (Naphtoate)**. Prép., propr., 110.
- p-Phénylène-diamine (N-N'-di-Butyryl-)**. Prép., propr., 591.
- (N.N'-bis-Diéthylacétyl-). Prép., Propr., 591.
- (N.N'-Diéthylacétyl-). Prép., propr., 592.
- (N.N'-bis-Dihydrohydnoacarpoyl-). Prép., propr., 592.
- (N.N'-bis-Hexanoyl-). Prép., propr., 591.
- (N.N'-di-Iso-valéroyl-). Prép., propr., 591.
- (N.N'-bis-Lauroyl-). Prép., propr., 592.
- (N.N'-bis-Octanoyl-). Prép., propr., 592.
- (N.N'-di-Propionyl-). Prép., propr., 591.
- (N.N'-bis-Propionyl-). Prép., propr., 592.
- (N.N'-bis-Triméthylacétyl-). Prép., Prép., propr., 591.
- (N.N'-Triméthylacétyl-). Prép., propr., 592.
- Phénylindanedione**. Et., prép., 751.
- Phénylsoindénone (Di-)**. Et., prép., 751.
- Phosphatases**. Act. synthétisante, 545.
- Phosphates**. Obtenus par combinaison directe P_2O_5 , F_2O_5 , 412. — Et. combinaison $(PO_3)_2Fe-Fe_2O_3$, 419. — Et. combinaison-2 $(PO_3)_2Fe + Fe_2O_3$, 422.
- Phosphate ammoniaco-magnésien**. Dos. alcalimétrique, 32.
- Phosphore**. Dos. des ac. de P, 538.
- Phosphoreux (Ac.)**. Dos. mélanges ac. hypophosphoreux, phosphoreux, orthophosphorique et leurs sels, 16. — Formules de struct., 973.
- Phosphoreux (Hypo-) (Ac.)**. Dos. mélanges ac. hypophosphoreux, phosphoreux, orthophosphorique et leurs sels, 16. — Formules de struct., 973.
- Phosphorique (Ortho-) (Ac.)**. Dos. mélanges ac. hypophosphoreux, phosphoreux, orthophosphorique et leurs sels, 16.
- Phosphorique (Anh.)**. Obtent. phosphates par combinaison avec Fe_2O_3 , 412.
- Photométrie**. Ds effet Raman. Applicat. anal. quantit., 224. — Ds l'effet Raman. Applicat. à l'anal. quantit., 981.
- Phtalonimide (N-Butyl-) (4-Phénylhydrazine)**. Prép., propr., 17.
- (Furylidène-N-butyl-). Prép., propr., 317.
- (N-Propyl-) (4-Phénylhydrazine). Prép., propr., 317.
- d-Pimarique (Ac.)**. Obtent. propr., 225.
- Pimarique (levo-) (Ac.)**. Constitut. stéréo-chimique et formule développée, 759.
- Pinonate de Méthyle**. Et. énolizat. par organo-magnésien, 770.
- Pipéridine (Éthyl-1-hydroxy-3-)**. Synth., 827.
- (Éthyl-1-hydroxy-3-). (Ester benzolique). Synth., 831.
- (Hydroxy-3-). Synth. ds la série, 827.
- (Phényl-1-hydroxy-3-). Synth., 827, 832.
- Platine**. Complexes ammines Pt bivalent, 17.
- Points de fusion**. Répartit. ds tableau de Mendeleeff, 1060.
- Point de Krafft**. Et. significat., 201.
- Polymérisation**. Thermique des huiles siccatives, 680.
- Polyols**. Chlorométhylat., 22, 537.
- Polyvinyles**. Et. calorimétrique, 242.
- Pont hydrogène**. Et. liaison « pont hydrogène ». Sp. Raman et struct. des associat. mol. de l'antipyrine, 598.
- Potassium (Bromure)**. Obtent. d'un hydroxyde cuivreux par électrolyse, 765.
- (Permanganate). Facteurs influençant l'oxydat. β -naphtol par MnO_2/K en milieu ac., 539. — Facteurs influençant l'oxydat. du dinaphtol par MnO_2/K en milieu ac., 540.
- Pouvoir éluant**. En chromatographie, 759.
- Prégnénolone (Benzylidène-2.1)**. Prép., propr., dér., 950.
- Propanediol-1.3 (Diméthyl-2.2-)**. Prép., propr., 115.
- Propionique (β -Formyl-) (Ac.)**. Prép., propr., 295.
- Propionique (Phényl-) (Diméthyl-2.4**

R

- semicarbazido-*) (Ac.). Prép., propr. 58.
- Propylacétamide** (Di-) (*Méthyl-*). Synth., 838.
- Propylène-glycol**. Microdos. colorimétrique du formol, applicat. dos. propylène-glycol, 871.
- Protéines**. Réact. de Sakaguchi et groupements guanidiques libres des protéines, 544.
- Ptéridine** (*2-Ethylthio-6-hydroxy-*). Prép., propr., 82.
- (*2-Ethyl-thio-6-hydroxy-8.9-diphényl-*). Prép., propr., 82.
- (*2-Thio-6-oxo-1.6.2.3-tétrahydro-*). Prép., propr., 80.
- (*2-Thio-6-oxo-8.9-diphényl-1.3.2.3-tétrahydro-*). Prép., propr., 81.
- Ptéridine-8-carboxylique** (Ac.) (*2-Thio-6-oxo-9-hydroxy-1.6.2.3-tétrahydro-*). Prép., propr., 80.
- Ptérides**. Et. sr ptérides de synth. Thioptérides, 78. — Et. ptérides de synth. Sr la soi-disant fluorescence des 4.5-diamino-6-hydroxy-pyrimidines, 752. — Et. ptérides de synth., 924.
- Ptérides de synthèse**. Et. physico-chimique thioptérides, 12.
- Ptérides** (Thio-). Et. physico-chimique, 12, 924. — Et. ptérides de synth., 78. — Absorpt. U. V., 925. — Fluorescence, 927.
- Pyridine**. Dos. anh. acétique, 908.
- Pyrimidine** (*4.6-Diamino-6-hydroxy-*). Sr la soi-disant fluorescence, 752.
- (*2-Ethyl-thio-6-hydroxy-4.6-diamino-*). Prép., propr., 82.
- Pyruvique** (β , β -*Diphényl-*) (Ac.). Et., prép., 751.
- (*Phényl-*) (Ac.) (*Diméthyl-3.4-thio-semicarbazone*). Essai prép. diméthyl-3.4-thio-semicarbazone de l'ac. phénylpyruvique, 43.
- (Ac.). Essai d'obtent. dér. diméthyl-3.4 à partir diméthyl-3.4 thiosemicarbazone de l'ac. phénylpyruvique, 40.
- (Ac.) (*Diméthyl-3.4-thiosemicarbazone*). Essai de cyclisat., 46.

Q

- Quinoléine** (*7-Allyl-8-hydroxy-*). Prép., propr., 870.
- (*Dihydroxy-6.4-*). Prép., propr., 436.
- (*Méthylène-3.3'-bis-tétraoxy-*). Prép., propr., 436.
- (*Méthylène-3.3'-bis-tétrahydroxy-2.2'-4.4'-*). Prép., propr., 431.

- Racémiques**. Contribut. à l'ét., 340.
- Rapport**. Sur l'activité du *Bulletin de la Société chimique de France* durant l'année 1944, 221.
- Rapport sur les comptes de l'exercice 1944**. Présenté par la Commission des Finances composée de MM. Duchemin, Thesmar, Jolibois, O. Bailly, rapporteur, G. Dupont, président et R. Delaby, secrétaire général, 218.
- Rayonnement ultra-violet**. Emiss. par combust. du C, 318.
- Réactions d'équilibre**. Entre gaz et solides. Essai d'oxydat. OCu, par vapeur d'eau, 111.
- Réactions de Friedel-Crafts**. Avec chloroformiate d'éthyle, 640.
- Réaction de Pfitzinger**. Empêchement stérique, 534.
- Réaction de Sakaguchi**. Et groupements guanidiques libres des protéines, 544.
- Réactions en phase solide**. Prép. de sous-sels, 763.
- Relation critique**. Et associat. mol., 410.
- Représentation ionique**. De composés organ. azotés, 124.
- Résine**. Et. composit. résine d'épicéa, 395.
- Résiniques** (Ac.). Et. gemmes de pin, résine d'épicéa, 395. — Dos. de l'insaturat. ac. résiniques par oxydat. perbenzoïque, 770.
- Résocinol**. Condensat. avec ac. oxalique, 234.
- Ricinoléique** (Ac.). Et. sp. Raman, 87.
- Rubrénes** (*Pseudo-*). Constitut., 1044.

S

- Saccharose**. Act. ac. periodique, 548.
- Salicylaldoxime**. Séparat. et dos. Cu et Ni, 880.
- Salicylique** (*Bromo-6*) (Ac.). Transposit. des ac. dér. au cours de l'hydrolyse de leurs sels bromomagnésiens, 769.
- d-Sapinique** (Ac.). Obtent. d'un nouvel ac. résinique, 395.
- Sapinique** (*Dextro-*) (Ac.). Constitut. stéréochimique et formule développée, 759.
- Savon**. Struct. sol., 189. — Déterminat. températures clarificat. sol. savons Li, Na, K, Rb, Cs, 26, 939.
- Savons de césium**. Tempér. clarificat. 942.

Savon de lithium. Tempér. clarificat., 939.

Savons de potassium. Tempér. clarificat., 939.

Savons de rubidium. Tempér. clarificat., 942.

Savon de sodium. Tempér. clarificat., 939.

Sélénates. Réduct. qq. sélénates (Zn, Cd, Mg), par H., 234.

Sélénium. Réduct. bromates, 445.

Sels. Isomérisie, 678.

Sels complexes. Méth. d'anal. volumétrique, 75.

Sels métalliques. Solubilité, essai de systématique, 16.

Semicarbaside (Thio-) (Diméthyl-2.4). Prép., propr., 46.

— (Diméthyl-2.3-) (Iodhydrate). Prép., propr., 41.

Sodium. Act. sr diverses chlorhydrines et époxydes cyclaniques, 238. — Dissociat. bicarbonate Na en présence de Na, 405. — Syst. ternaire : Cl, Cd—ClNa—H₂O entre 19°,3 et 100°, 557. — Comportement halohydrines stéréoisomères et époxydes alicycliques et halohydrines stéréoisomères vis-à-vis de Na, 765. — Réduct. mélange cétone et ester par Na en présence d'eau, 945. — Mode d'obtent. du sulfate double de cyclohexyl-cyclohexanol et de Na crist., 1059.

— (Abiétate). Note sur cristallisat. en milieu aq., 8. — Crist. en milieu aq., 840.

— (Aluminate). Transformat. à l'air, 24.

— (Bicarbonate). Dissociat. en présence de Na, 405.

— (Borate). Electrolyse par étincelle sol. N/10, 791.

— (Chlorite). Dos. Cl., 900.

— (Hydroxyde). Activat. nickel de Raney, 771.

— (Periodate). Comportement triméthylène-glycol et polyglycérines vis-à-vis periodate Na, 34. — Comportement periodate de Na vis-à-vis triméthylène-glycol et polyglycérines. Applicat. à la déterminat. de ces subst. en présence de glycérine, 874. — Comportement vis-à-vis triméthylèneglycol et polyglycérols, applicat. à déterminat. de ces subst. en présence de glycérol, 894.

— (Phénylpyruvate). Act. iodhydrate de diméthyl-2.3-thio-semicarbazide, 39.

— (Sulfure). Transformat. SO₂Ca, 31. — Transformat. sulfate en sulfure, 231.

Sol. Utilisat. Cl, Ca pr remise en état

terres inondées par l'eau de mer, 541.

Solubilité. Sels métalliques, essai de systématique, 16.

Soufre. Act. sr la chanx, 7. — Act. produits décomposit. ac bromique sr S seul ou en présence de bromates, 93. — Nouvelle méth. rech. semi-microdos., 133. — Act. sr chaux, 236. — Réduct. bromates, 445. — Remarques sr différentes méth. dos. au S total ds mat. organ., 538. — Microdos. S ds subst. organ. par volumétrie, 543.

Sous-sels. Prép. par réact. en phase solide, 763.

Spectres d'absorption. Déterminat. struct. dér. acylés des colorants oxyazoïques, 814. — Sp. dér. acylés des 4-oxy-azobenzènes et 2-oxyazobenzènes, 820.

Species d'absorption infra-rouge. Déterminat. struct. tartrates métalliques, 8. — Applicat. anal. hydrocarbures et déterminat. struct. mol., 11. — Dér. minéraux type O = R-Cl, 91. — Anal. hydrocarbures et déterminat. de leur struct. mol., 706.

Spectre d'absorption dans l'ultra-violet. Delphinine, 37.

Spectre hertzien. Mol. polaires, 207. — Et. aie. benzyllique et nitrobenzène, 213.

Spectres Raman. De qq. cyclohexadiènes, 72. — Et. mat. grasses. Constitut. ac. gras non saturés, 84. — Qq. cyclohexadiènes, 232. — Antipyrine, struct., 594. — Struct. antipyrine et associat. mol., 598. — Et. comparée sp. Raman différents complexes d'addit. d'antipyrine et d'hydroquinone, 607. — Bromure d'isobutyle, 639.

Stanniques (Chlorobromures). Et., 539.

— (Sels). Sr qq. particularités relatives à la réduct. par sulfate chromeux, 223, 915.

Stéarique (Ac.). Répartit. avec ac. oléique ds un mélange de leurs glycérides, 240.

Stereochimie cyclanique. Et. stéréochimie α,α'-diméthylcyclohexanones et dér., 367.

Stéroides (Céto-). Séparat., 951.

— (Dér. benzylidéniques). Et., 949.

Stérols. Emploi, empêchement stérique ds déterminat. certaines cétones de la série des stérols, 229.

Stilbène (Dibromo-2.2'-dibrométhoxy-4.5.4'.5'-). Prép., propr., 770.

— (para-Méthoxy-). Et. des halohydrines dér., 767.

Stilliréactions. De Sb, 135. — De l'As, 140. — De Sn, 146.

Structure. Et activité catalytique, 531. — Relat. entre oxydabilité et struct. en milieu ac., 568. — Relat. entre vitesses d'oxydat., d'halogénat. de déshydratat. et vitesse de coupure, 580. — Et modes de vibrat. de l'ion N. ds azotures métalliques, 581.

Structure chimique. Et fluorescence visible, 533.

Structure moléculaire. Constitut. des liquides purs, 616.

Sulfamides-amidines. Parasulfamido-benzamidines substituées à la fois ds groupement amidine et sulfonamide, 152. — Et., 954.

m-Sulfanido iminobenzoate d'éthyle (Chlorhydrate). Prép., propr., 958.

Sulfanilamide (*p*-Aminophényl-). Act. turfural., 878.

Sulfanilique (Ac.). Act. turfural, 877.

— (Ac.) (Amide). Act. turfural, 877.

Sulfonation. Et. sulfonat. Sulfonat. ac. monosulfoniques désulfonat. des ac. disulfoniques, 253. — Mécanismes réact. de sulfonat. et désulfonat. subst. organ. non saturées, 532. — Des dér. organ. non saturés, 1004.

Sulfoniques (Ac.). Dos. ac. sulfoniques du naphthalène par nitrat., 245.

— (*p*-Aminophényl-) (Ac.). Act. turfural, 878.

Sulfoniques (Di-) (Ac.). Désulfonat., 253.

Sulfurique (Ac.). Act. sr mélanges S et bromates ou iodates, 97. — Absorpt. des hexènes, 809. — Absorpt. méthyl-2-pentène-2, tétraméthylène, et diméthyl-2.3-butène-1, 813. — Rôle SO_3H ds réact. effectuées en sa présence. Sulfonat. désulfonat. des dér. organ., 1004.

Surstructures. Ds les alliages, 170.

T

Tartrates métalliques. Déterminat. struct. à l'aide sp. d'absorpt. I. R., 8.

Tartrique (Ac.). Et. des racémiques, 8. — Et. racémique, 344.

Tellure. Réduct. bromates, 445.

Tension superficielle. Act. électrolytes sr tension superficielle sol. lécithine, 663.

Thiénol. Prép., propr., 295.

Thiophène. Sr une nouvelle classe de coumarines dér. du noyau thiophène, 292.

Thlophène (Méthyl-2 carbétoxy-3-acétoxy-4-). Prép., propr., 436.

Thiophène-carbonate d'éthyle (Méthyl-2-hydroxy-4-). Prép., propr., 166.

Thiosemicarbazide (Diméthyl-2.-3-). Act. sr phénylpyruvate de Na, 39.

Thiosulfates. Présence ds l'urine, significat. biologique, 14.

Thiotenol. Prép., propr., 295.

Toluène (*p*-Tertiobutyl-). Effet Raman et infl. qq. catal. ds prép., 637.

Toluylique (*p*-Diéthylamino-) (Ale.). Prép., propr., 1050.

Transposition. Transposit. ac. dér. de l'ac. bromo-5-salicylique ds hydrolyse de leurs sels bromomagnésiens, 769.

as-Triazines. Et. dér., 39.

Triasine-1.2.4 (Dioxo-3.5-alcoyl-6-). Et., 59.

— (Dioxo-3.6-benzyl-6-). Et qq. propr. nouvelles, 53.

— (Dioxo-3.5-benzyl-6-). (Dér. monoacétyl-). Prép., propr., 54.

— (Dioxo-3.5-benzyl-6-). (Dér. monométhylé-2-). Prép., propr., 55.

— (Dioxo-3.5 benzyl-6-). (Dér. monobenzylé-2-). Prép., propr., 56.

— (Dioxo-3.6-benzyl-6-). Dér. monométhylé, 57.

— (Thiocéto-3-céto-5-alcoyl-6-). Et., 59.

— (Thiocéto-3-céto-5-benzyl-6-). Et. dér. dialcoylés isomères de posit., 39. — Act. I., 48. — Act. de 3 mol. Br, 48. — Act. sulfate cuivrique, 52.

— (Thiocéto-3-céto-6-benzyl-6) (Dér. diméthylé-2.4). Prép., propr., 46.

— (Thiocéto-3-céto-5-benzyl-6-) (Dér. diméthylé-2.3-). Prép., propr., 41.

— (Thiocéto-3-céto-5-benzyl-6-). Prép. dér. diméthylé-2.3, 42.

— (Thiocéto-3-céto-5-benzyl-6-) (Dér. diéthylé-2.3-). Prép., propr., 45.

— (Thiocéto-3-céto-5-benzyl-6-) (Dér. dibenzylé-2.3-). Prép., propr., 45.

— (Thiocéto-3-céto-5-benzyl-6-) (Dér. diéthylé-3.4-). Prép., propr., 46.

Trioléine. Isomérisat. ac. oléique ds synth. de trioléine, 998.

Tyrosine (Diiodo-). Dos., 546.

U

Uracile (Hydro-) (Diméthyl-4.5-hydroxy-5-). Prép., propr., 993.

- (*Ethyl-5-hydroxy-5*). Prép., propr., 994.
- (*Phényl-4-hydroxy-5*). Prép., propr., 995.
- (*Tétraméthylène-4.5-hydroxy-5*). Prép., propr., dér., 995.
- (*Hydroxy-5*). Hydroxy-5 uracils substit., 990.
- (*Diméthyl-3.5*). Prép., propr., 991.
- (*Ethyl-3-méthyl-5*). Prép., propr., 991.
- Uranium**. Sr certains gites d'U au nord des monts du Forez, 764.
- Uréthane** (*Phényl*). Prép., propr., 613.
- Urine**. Présence thiosulfates, signaléat. biologique, 14.

V

- Valence**. Oxydo-réduct. transfert d'électrons et valence, 970.
- Vanadates alcalins**. Dos. par réduct. mélanges de molybdates alcalins, 923. — Dos. par réduct. mélanges de molybdates et vanadates alcalins, 765.

- Viscosité**. Syst. binaires et ternaires séparés en deux couches liquides. Accroissement de viscosité de région critique, 380. — Mélanges binaires, 893. — Des huiles fluides, 631.
- Vitamines**. Problème des rapports constitution-activité vitaminique et notions d'isomorphisme et isostérie, 517.
- Vitamine A**. Mécanisme réact. vitam. A et β carotène au trichlorure d'antimoine, 753.

X

- Xylène** (*Tertiobutyl*). Effet Raman et inf. qq. catal. de prép., 637.
- m-Xylidine** (*vic*). Essais d'obtention α, α' -diméthylcyclohexylamines, 378.

Z

- Zinc** (Chlorure). Electrolyse sol., 805.